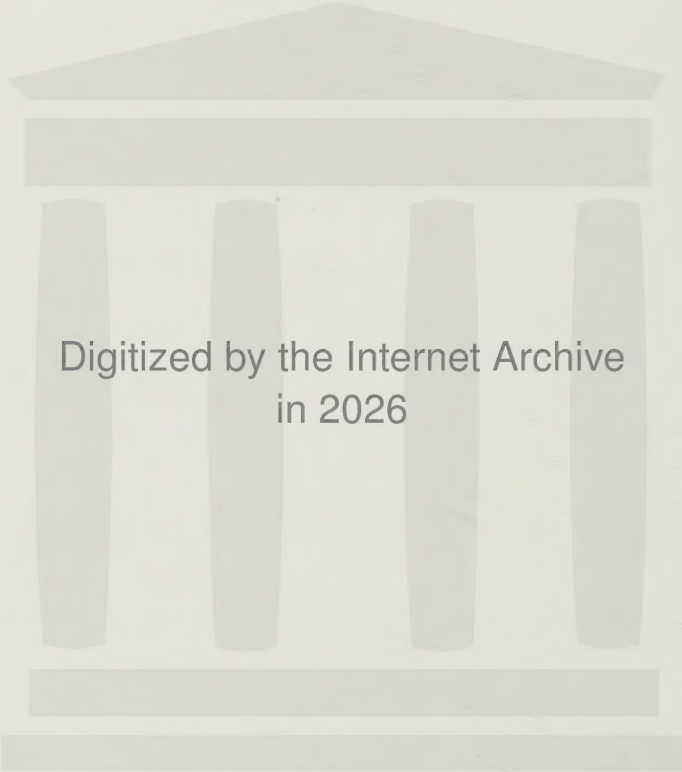


**BEITRÄGE ZUR KOLLOIDCHEMIE
POLYMERSTABILISierter
MONTMORILLONIT – DISPERSIONEN**

**Ulrich Scholz
1986**



Digitized by the Internet Archive
in 2026

POLYMERSTABILISierter MONTMORILLONIT - DISPERSIONEN

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwigs-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Ulrich Scholz

aus Simbach am Inn

der Fakultät eingereicht am 27.05.1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1986

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1982 bis Mai 1986 im Institut für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. Armin Weiß.

Ihm danke ich herzlich für die vielen Anregungen und Diskussionen, für die großzügige Bereitstellung der Sachmittel und v.a. das Höchstmaß an Freiraum, das er mir in allen Belangen der Arbeit gestattete.

Folgenden Personen möchte ich an dieser Stelle danken, die durch ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit mit beitrugen:

- Frau Viehbeck, Frau Jönke und zum Schluß auch Frau Mosandl für die vielen präparativen und analytischen Arbeiten
- für die Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenenpraktika: Herrn Lüdicke, Herrn Hock und Herrn Zografidis,
- Herrn Dr. M. Kämper für die vielen praktischen Ratschläge und wertvollen Diskussionen,
- Frau Eichin für die zuverlässige Anfertigung der NMR-Spektren,
- Frau Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren
- Frau Moser und Herrn Schönauer für die sorgfältige Erstellung der Elementaranalysen,
- Frau Göring für die große Geduld bei der Durchführung der HPLC-Analysen,
- Herrn Lenke und seinen Mitarbeitern für die vielen Glasbläserarbeiten,
- Herrn Schmid und seiner Werkstatt für die präzisen feinmechanischen Arbeiten,
- Christian Leyh und Jörg Schmid für die Überlassung der Graphikprogramme
- allen Mitgliedern des Arbeitskreises für ein freundschaftliches Verhältnis und das Bemühen um eine gute Arbeitsatmosphäre.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A) Inhaltsübersicht	7
B) Problemstellung	11
1. Adsorptionsisothermen	27
2. Thermodynamik der Polymerlösungen	17
3. Enthalpische Betrachtung der Polymeradsorption	20
4. Sterische und entropische Stabilisierung	21
5. Auswahl geeigneter Modellsysteme	29
C) Verwendete Materialien	36
1. Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate	36
2. Darstellung homoionischen Na-Montmorillonits	45
3. Weitere verwendete Materialien - Polyethylenglykole	47
D) Synthese der polymeren bis-Kationen - Allgemeiner Weg	51
1. Problem der Reinigung polymerer Verbindungen	53
2. Vorbemerkungen zur Wahl des Syntheseweges	53
3. Reinigung der Ausgangskomponenten	55
4. Bestimmung der Löslichkeit der Polyethylenglykole in Methylenchlorid	58
5. Apparative Reaktionsführung	59
6. Schliffettproblem	60
7. Experimentelle Durchführung der Mesylierung	60
8. Überprüfung des Umsetzungsgrades der Mesylierung	64
9. Wahl des Lösungsmittels für die Quaternierung	66
10. Durchführung der Quaternierung	67

	Seite
11. Verfolgung des Umsetzungsgrades der Quaternierung	67
12. Beispiele für Ansätze und Reaktionszeiten	68
13. Vermeidung von Nebenreaktionen	70
E) Reinigungsmethoden	70
1. Kontinuierliche Flüssig-Extraktion	70
2. Ionenaustauschchromatographische Reinigung der Polyethylenglykol-bis-pyridiniummesylate	74
2.1. Prinzipielle Durchführung/Reaktionsgleichungen	75
2.2. Versuchsparameter	76
2.3. Fallbeispiele einiger Chromatogramme	80
2.4. Anlage für die Ionenaustausch - Chromatographie	82
2.5. Verwendete Säulenkonstruktion	84
2.6. Verwendetes Säulenmaterial	85
2.7. Förder- und Durchflußvorrichtungen	86
2.8. Einstellungen des UV-Gerätes	86
2.9. Weitere Randbedingungen zur Durchführung der Chromatographie	87
2.9.1. Durchflußraten	87
2.9.2. Fraktionssammlung und Detektion	88
2.9.3. Nachweise zum Zustand des Eluates	88
2.9.3.1. Polyglykolinachweise	88
2.9.3.2. Bestimmung des Elektrolytgehaltes der Eluate	91
3. Aufarbeitung der Chromatographielösungen	92

	Seite
F) Charakterisierung der isolierten α,ω -bis-pyridiniumsalze des Polyethylenglykols	94
1. Chloridwerte	96
2. Chemische Analyse	99
3. NMR-Daten der dargestellten Polyethylenglykolderivate	101
4. Schmelzpunkte der untersuchten Verbindungen	105
5. UV-spektroskopische Untersuchungen auf den Pyridiniumanteil	105
6. Vergleich der Chloridwerte mit den UV-Eichgeraden der Polyethylenglykol-bis-pyridiniumchloride	110
7. Bestimmung des Umsetzungsgrades	111
8. Bestimmung des Gehalts an Verunreinigungen in den flüssigextrahierten Polyethylenglykol-bis-pyridiniummesylaten	113
G) Untersuchungen zur Polymeradsorption an Na-Montmorillonit - Kationenaustausch von Na-Montmorillonit mit den bis-Kationen PW 1000, 2000, 3000 und 6000 bpc/m	117
1. Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen	117
2. Methodisches Vorgehen	119
2.1. Volumina	119
2.2. Apparaturen	119
2.3. Reaktionstemperatur	120
2.4. Herstellung der Polymerlösungen	120

	Seite
2.5.	Vorbereitung der Tonproben 120
2.6.	Vermischung der Montmorillonitdispersion 121 mit den Polymerlösungen
2.7.	Trennmethoden 121
2.8.	Reaktionszeiten 125
2.9.	Sedimentationsverhalten 125
2.9.1.	Einstellung des Gleichgewicht- 127 Sedimentvolumens
3.	Kinetische Meßreihen 127
4.	Eintauschisothermen 130
4.1.	Ergebnisse der Eintauschisothermen 130
4.2.	Zusammenfassung der Ergebnisse der 135 Eintauschisothermen
4.2.1.	Einfluß des Reinheitsgrades 137
4.2.2.	Einfluß des Montmorillonitgehalts 139
4.3.	Überprüfung der Eintauschisothermen an 139 Modellen
5.	Chloridadsorption 142
5.1.	Interpretation der Ergebnisse der 144 Chloridadsorption
6.	Röntgenographische Untersuchungen der 149 Intercalationskomplexe mit Hilfe der Zählrohrmethode
6.1.	Grunddaten der reinen polymeren 149 bis-Kationen
6.2.	Probenpräparation 150

	Seite
6.2.1. Probensammlung bei geringen Mengen	150
6.3. Ergebnisse der Zählrohraufnahmen der dargestellten Proben	152
6.3.1. Kinetik	152
6.3.1.1. Ergebnisse der Zählrohraufnahmen und ihre Bewertung aus kinetischen Untersuchungen	158
6.3.1.1.1. PW 1000 bpc	158
6.3.1.1.2. PW 3000 bpm	158
6.3.1.2. Zusammenfassung der kinetischen Ergebnisse	159
6.3.2. Eintauschisothermen	159
6.3.2.1. Tabellarische Zusammenstellung der Schichtabstände	160
6.3.2.2. Zählrohrdiagramme	162
6.3.2.3. Ergebnisse der dargestellten Zählrohr-aufnahmen im Einzelnen	167
6.3.2.3.1. Eintauschisotherme PW 1000 bpm	167
6.3.2.3.2. Eintauschisotherme PW 2000 bpm	168
6.3.2.3.3. Eintauschisotherme PW 3000 bpm	169
6.3.2.3.4. Eintauschisotherme PW 6000 bpm	170
6.3.3. Berechnung theoretisch zu erwartender Schichtabstände gefriergetrockneter Proben	171
6.3.3.1. Diskussion theoretischer und gemessener Schichtabstände gefriergetrockneter Proben	177
6.3.4. Diskussion theoretischer und gemessener Schichtabstände feuchter Proben	179

	Seite
6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Sedimentationsmessungen	185
6.4.1. Gang der Sedimentvolumina mit der adsorbierten Menge	185
6.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Druckfiltrationszeiten	187
6.6. Deutung der Werte der Druckfiltrationszeiten und Sedimentvolumina in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration	189
7. Fazit und Ausblick	191
H) Anhang	191
I) Literaturverzeichnis	193

A) Inhaltsübersicht

Dispersionen in nichtwässrigen Lösungsmitteln lassen sich nur durch Adsorption von Polymeren stabilisieren, weil sie in den meisten Dispersionsmitteln wegen der kleinen Dielektrizitätskonstante keine diffusen Ionendoppelschichten ausbilden können und damit eine Stabilisierung über eine Doppelschichtabstoßung unmöglich wird. Früher hat man bei dieser Polymerwirkung von Schutzkolloiden gesprochen ¹⁻³⁾.

Zum Verständnis der Wirkungsweise müssen bestimmte Annahmen über die Struktur des Polymers in der adsorbierten Schicht gemacht werden. Man geht dabei heute überwiegend von einem vereinfachten Modell aus, bei dem man neben trains die Existenz von loops und tails diskutiert.

Theoretische Modellbetrachtungen führen zu unterschiedlichen Stabilisierungseffekten, je nachdem, ob der loop- oder tail-Anteil überwiegt³²⁻³⁶⁾. Eine eindeutige experimentelle Überprüfung der verschiedenen Beiträge von loop und tail steht noch aus. Die Schwierigkeit besteht darin, daß mit den meisten Polymeren loops und tails nebeneinander auftreten können. Ausnahmen stellen die Modellversuche mit aufgepfropften Federpolymeren dar. Hier liegen überwiegend tails vor.

Eindeutige Adsorbatstrukturen sollten sich auch mit bestimmten Blockpolymeren entwickeln. Die Deutung der Versuche mit solchen Systemen ist aber schwierig, weil die Blockgrößen in technischen Produkten in der Regel einer breiten Streuung unterliegen.

Es konnten α,ω -Polyethylenglykol-bispyridinium-Kationen mit den Molmassen 1000 bis 6000 bis zu einem Umsetzungsgrad von $> 95\%$ gezielt dargestellt werden. Die UV-spektroskopische Bestimmung des Umsetzungsgrades konnte durch naßchemische Analysen untermauert werden.

3) Die Reinigung der Syntheserohprodukte war besonders zeitraubend. Durch die verwendete spezielle Extraktionsmethode konnte PyHCl jedoch bis auf vernachlässigbare Restanteile entfernt, durch die Ionenaustauschchromatographie konnte eine noch weitergehende Reinigung erzielt werden.

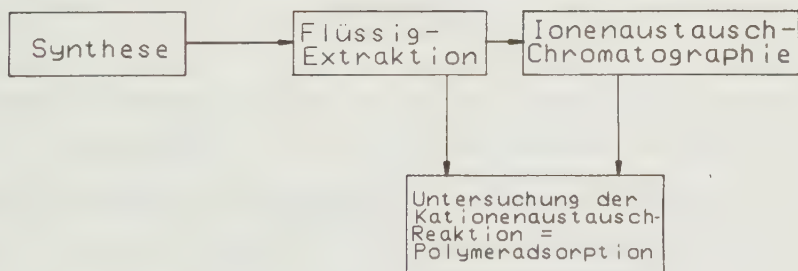


Abb.: Fließschema der durchgeführten Arbeitsschritte

4) Mit den dargestellten polymeren bis-Kationen wurden über eine Kationenaustauschreaktion mit Na-Montmorillonit die polymeren Schichtsilicat-Komplexe dargestellt. Diese Ionenaustauschreaktion wurde in Abhängigkeit von der Zeit und in Abhängigkeit von der angebotenen Menge an polymeren bis-Kation untersucht.

5) Für alle untersuchten Molmassen wurde nach wenigen Stunden Austausch ein quasistationärer Zustand erreicht, der sich auch nach mehreren hundert Stunden im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht mehr änderte.

- 6) Die maximal adsorbierte Menge Polymer nimmt stark mit seiner Molmasse ab.
- 7) Die Meßergebnisse zwingen zur Diskussion der Frage, ob ein equimolarer, oder ein äquivalenter Kationenaustausch, oder eine Mischung aus beiden stattfand. Der Anionengehalt der überstehenden Gleichgewichtslösung weist eine Abnahme mit zunehmenden Austauschgrad auf und sollte daher als Indiz für einen equimolaren Austausch angesehen werden. Da für die verringerte Anionenkonzentration in der Gleichgewichtslösung auch eine Komplexbildung des ausgetauschten anorganischen Salzes durch die Polyethylenglykole angenommen werden muß, ist eine zahlenmäßige Unterscheidung zwischen beiden Effekten bisher nicht möglich gewesen.
- 8) Röntgenographische Schichtabstandsmessungen lieferten nur begrenzt Hinweise auf eine Adsorption von loop-Schichten. Für die höheren Molmassen müßten Schichtabstände beobachtet werden, die außerhalb des Meßbereiches der verwendeten Apparatur liegen.
- 9) Die röntgenographischen Untersuchungen wurden dadurch erschwert, daß die Schichtabstände der Proben bei der Präparation durch willkürliches Auspressen des Wassers verändert werden konnten.
- 10) Die Aufnahmen der getrockneten Proben zeigen Schichtabstände, die einer dichten Packung des Polymeren, wie sie im freien Polyethylenglykol vorliegt, entsprechen. Theoretisch geforderte und gefundene Schichtabstände stimmen dabei recht gut überein.
- 11) Die Sedimentvolumina und Druckfiltrationszeiten der Polymer-Montmorillonit-Komplexe zeigen ein stark von der Gleichgewichtskonzentration abhängiges Verhalten.

B) Problemstellung

Die Stabilität von Dispersionen und Suspensionen spielt in der Praxis eine große Rolle, wie z.B. für Farbdispersionen, bei der Abwasserreinigung, bei der Stabilisierung von Latices, etc..

Für die Stabilisierung stehen zwei Möglichkeiten zur Auswahl:

1) die dispergierten Teilchen tragen an der Oberfläche eine Überschußladung, welche durch Gegenionen in einer diffusen Doppelschicht kompensiert wird. Bei der Annäherung der Teilchen stoßen sich die diffusen Ionenwolken der Gegenionen ab, so daß eine Flockung, d.h. ein Zusammenballen der Teilchen gehemmt ist.

In diesem Zusammenhang wichtige Faktoren lassen sich theoretisch mit guter Annäherung durch die DLVO-Theorie beschreiben.

Diffuse Ionendoppelschichten können sich allerdings nur dann ausbilden, wenn die Dispersionsflüssigkeit eine relativ hohe DK hat. Dementsprechend sind über die Doppelschichtabstoßung stabilisierte Dispersionen nur in Wasser oder wasserähnlichen Lösungsmitteln beständig.

Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den diffusen Doppelschichten machen sich noch über sehr große Entfernungen bemerkbar. Sie steigen mit kleiner werdenden Abständen allmählich an. Man spricht deshalb von einer weichen Wechselwirkung (siehe Abb. 1 a). Die weitreichende Abstoßung hat zur Folge, daß sich auf diese Weise konzentrierte Dispersionen nur sehr schwierig herstellen lassen, weil mit zunehmender Konzentration die Viskosität im System sehr steil ansteigt.

2) Eine andersartige Stabilisierung von Dispersionen lässt sich durch die Adsorption von Makromolekülen an der Oberfläche von kolloiden Teilchen erreichen. Dabei spielt die sterische Anordnung der adsorbierten Moleküle, d.h. die Adsorbatstruktur eine wichtige Rolle. Man spricht deshalb auch von einer sterischen oder entropischen Stabilisierung. In der älteren Literatur hat man dieses Stabilisierungsprinzip auch als Schutzkolloidwirkung bezeichnet¹⁻³⁾.

Theoretisch kann man nach diesem Prinzip Dispersionen in praktisch beliebigen Dispersionsmitteln herstellen, Voraussetzung wird nur, daß die Polymermoleküle in dem Dispersionsmedium eine Mindestlöslichkeit haben.

Bei derartig stabilisierten Systemen machen sich abstoßende Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen erst bei relativ geringen Abständen bemerkbar. Bei weiterer Annäherung steigen die Abstoßungskräfte sehr stark an. Man spricht deshalb hier auch von der "harten Wechselwirkung" (siehe Abb. 1b).

Theoretische Ansätze zur Beschreibung dieser sterischen Stabilisierung liegen unter anderem vor von Napper, Silberberg, Eirich, etc.⁴⁻⁹⁾.

Selbstverständlich können beide Stabilisierungsarten auch nebeneinander vorliegen. In diesem Fall kann die Polymeradsorption bei richtiger Dosierung die Elektrolytstabilität drastisch erniedrigen. An Stelle einer Schutzkolloidwirkung erhält man eine Sensibilisierung des Systems gegen Elektrolyteinflüsse.

Auch die Molmasse kann eine wesentliche Rolle spielen, bei sehr hohen Werten kann an Stelle einer Stabilisierung oder Sensi-

bilisierung auch eine Flockung auftreten. Dabei kann für die Wirkung entscheidend sein, ob man die Polymerlösung zur Dispersion oder die Dispersion zur Polymerlösung gießt ^{10,11)}.

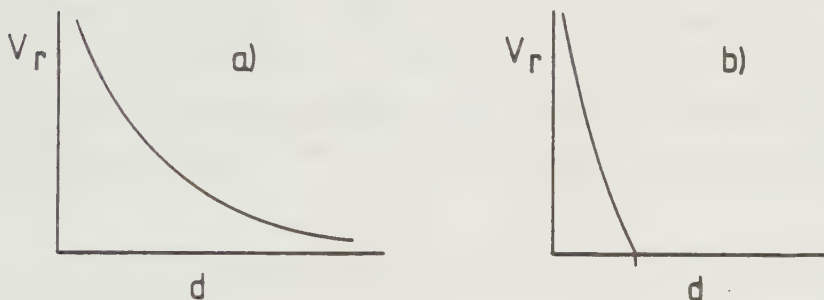


Abb. 1: V_r , abstoßende Kräfte; d , Abstand;¹²⁾

In der vorliegenden Arbeit werden Probleme der sterischen Stabilisierung untersucht. Nach einem heute anerkannten Modell können Polymermoleküle auf der Oberfläche der kolloiden Teilchen in unterschiedlicher Weise adsorbiert werden ¹³⁻¹⁷⁾.

Sie können entweder auf der Oberfläche spreiten oder als statistische Knäuelmoleküle gebunden sein. Bei vollständiger Spreitung erhält man in Abwesenheit von Elektrolyt, Oberflächenladung bzw. dissoziationsfähigen Gruppen keine Abstoßung.

Bei der Adsorption als Knäuelmoleküle kann man drei unterschiedliche Bereiche in der Adsorbatstruktur unterscheiden:

- a) die trains, das sind die Haftstellen,
- b) die loops und
- c) die tails, welche von der Oberfläche in die Lösung hinausragen.

Ziel der Arbeit war es, einen experimentellen Beitrag zu der

Frage zu erarbeiten, ob sich loops oder tails besser zur Stabilisierung eignen.

Um zu einem tieferen Verständnis der Problemstellung zu gelangen, ist es notwendig die Grundlagen der Polymeradsorption an festen Oberflächen zu verstehen. Daher werden im nächsten Kapitel die Adsorption von Polymeren an festen Oberflächen und die Adsorptionsstruktur genauer betrachtet.

1. Adsorptionsisothermen

Die Adsorption von Polymeren läßt sich wie alle Adsorptionsvorgänge durch die Aufstellung von Adsorptionsisothermen beschreiben.

Meist findet man Isothermen vom Langmuir-Typ, Freundlich-Isothermen treten nur selten auf¹⁸⁾.

Diese Langmuirisothermen entsprechen in der Regel dem High-Affinity-Typ (Typ C, siehe Abb. 2).

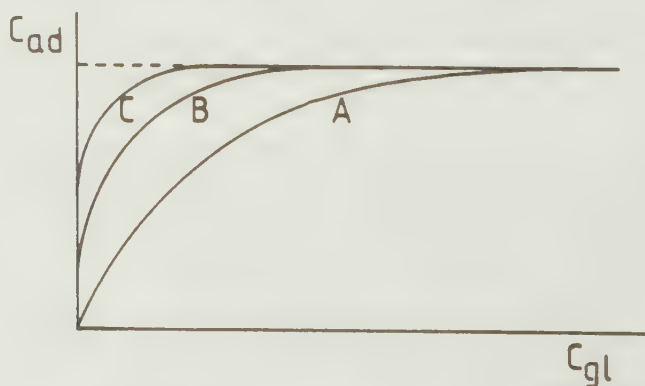


Abb. 2: C_{ad} , adsorbierte Menge; C_{gl} , Gleichgewichtskonzentration;

Adsorptions- und Desorptionsvorgänge stehen in einem dynamischen

Gleichgewicht. Bewegt man sich entlang der Gleichgewichtslinie (siehe Abb. 3), indem man die Gleichgewichtskonzentration der Lösung verändert, sollten bei idealen Voraussetzungen keine Abweichungen auftreten. Mit kleinen Molekülen ist diese Reversibilität normalerweise exakt erfüllt. Nur bei porösen Adsorbentien treten thermodynamisch bedingte Hystereseschleifen bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen auf, v.a. bei der Adsorption aus der Gasphase¹⁹⁾.

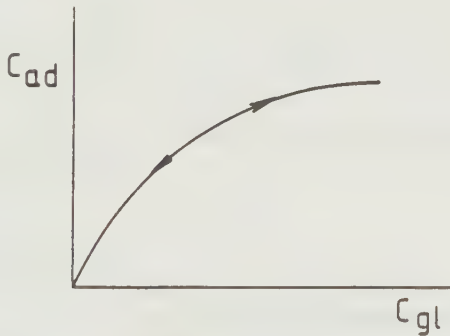


Abb.3: C_{ad} , adsorbierte Menge; C_{gl} , Gleichgewichtskonzentration;

Im Gegensatz dazu ist bei Polymeren, insbesondere solche mit hoher Molmasse, die Reversibilität praktisch nicht erfüllt. Eine qualitative, kinetische Deutung ist leicht einzusehen: Ein kleines Molekül, z.B. das Monomere besitzt eine oder wenige Haftstellen an der Oberfläche. Wenn diese gelöst werden, kann sich das Molekül von der Oberfläche entfernen, d.h. desorbiert werden. Ein Makromolekül besitzt dagegen sehr viele Haftstellen. Desorbieren von der Oberfläche kann es aber nur, wenn gleichzeitig die überwiegende Zahl der Haftstellen gelöst ist. Dieser Zustand ist sehr unwahrscheinlich, die Desorption ist daher stark gehemmt und die Adsorptionsschicht kinetisch sta-

bilisiert.

Die Verdrängung der Haftstellen durch kleine Moleküle hat in jüngerer Zeit größere technische Bedeutung gefunden. Man bezeichnet solche Moleküle als "deplacer" ^{20,21)}.

Die Theorie der Adsorption von Makromolekülen ist in den letzten Jahren detailliert entwickelt worden.

Alle Ansätze gehen von dem einfachen Modell von Eirich (Simha, Frisch und Eirich, sogenannte SFE - Theorie) aus ²²⁻²⁴⁾. Ein mathematisch genaueres Rechenmodell ist daraus von Fleer und Scheutjens entwickelt worden ²⁵⁾.



Abb. 4: volle Spreitung eines Polymeren auf der Oberfläche;

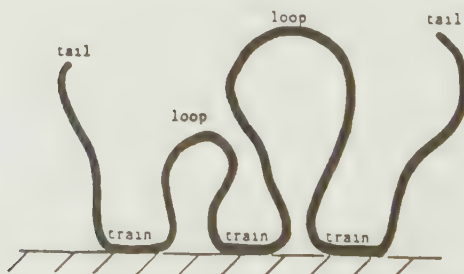


Abb. 5: loop/train/tail-Modell;

Mit diesem Modell kommt man je nach der Adsorptionseenthalpie der einzelnen Baueinheiten zur Oberfläche und den Wechselwirkungen

zwischen dem Polymeren und Dispersionsmittel, sowie Feststoffoberfläche und Dispersionsmittel zu der bereits erwähnten vollen Spreitung (siehe Abb. 4), oder zu einem Modell von loops, tails und trains entsprechend der Abb. 5. Da nur die loop - und bzw. oder tail - Struktur einen Beitrag zur Kolloidstabilität liefern kann, ist es wichtig, allgemeine Modelle für die Wechselwirkung zu entwickeln. Man kann hierbei auf die thermodynamischen Grundlagen für Polymerlösungen zurückgreifen.

Thermodynamik von Polymerlösungen

Die freie Mischungsenthalpie idealer Polymerlösungen wird nach dem zweiten Hauptsatz mit

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} + T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

angegeben.

Für reale Polymerlösungen findet man aber eine starke Abweichung des Excessgliedes,

$$\mu = \mu_o + \underbrace{RT \ln a_1}_{\text{Excessglied}}. \quad (2)$$

a_1 : Aktivität

μ, μ_o : chemisches Potential;

was zu wesentlichen Abweichungen vom Verhalten idealer Mischungen führt. Flory und Huggins ²⁶⁾ unternahmen die ersten fruchtbaren Versuche, das Problem theoretisch anzugehen. Beide wählten eine "Gittermatrix" für Polymerlösungen und berechneten die Entropieänderungen auf statistischer Basis durch Abschätzen

der Gesamtzahl von Möglichkeiten, in denen sich Polymer- und Lösungsmittelmoleküle in einem Gitter anordnen können. Dabei wurde angenommen, daß ein Polymersegment mit dem eines Lösungsmittelmoleküls vergleichbar ist. Die Mischungsenthalpie wird dementsprechend aus der Wechselwirkungsdifferenz zwischen reinen Komponenten und Lösungsmittel errechnet. Um die Löslichkeit je nach Lösungsmittel ordnen zu können, definierte Flory folgenden Wechselwirkungsparameter χ für die Lösungsmittelgüte:

$$\chi = z x_1 W_{lp} - 0.5(W_{ll} + W_{pp})/kT; \quad (3)$$

Er ist auf Einheiten der thermischen Energie bezogen, und gibt den Energiegewinn eines Lösungsmittelbausteins x_1 an, den er aus den z Kontakten mit den Polymerbausteinen zieht. W_{lp} steht für die Wechselwirkungsenthalpie von Lösungsmittel l und Polymer p , W_{ll} und W_{pp} für die entsprechende Enthalpie der reinen Komponente.

Ist $\chi > 0.5$ spricht man von einem schlechten Lösungsmittel, umgekehrt von einem guten Lösungsmittel.

Da die Lösungsmittelgüte auch noch von einem Excessglied der Lösungsmittelentropie bestimmt wird, muss χ erweitert werden:

$$\chi = \chi_0 + \sigma \phi_p \quad (4)$$

ϕ_p : Volumenbruch Polymer;

wobei das zweite Summenglied den Entropieanteil darstellt, der jedoch meist vernachlässigt wird.

Der Ausdruck für die freie Mischungsenthalpie lautet dann nach Einführung der Volumenbrüche und einer Umformung:

$$\Delta G_{mix}/(n_g kT) = 1/x_1 (\chi_0 \phi_1 \phi_p + \sigma \phi_1 \phi_p^2 + \phi_1 \ln \phi_1 + x_1/x_p \phi_1 \ln \phi_p); \quad (5)$$

ϕ_p : Volumenbruch Polymer;

ϕ_1 : Volumenbruch Lösungsmittel;

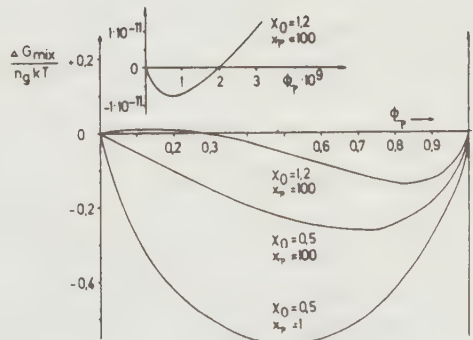
$x_{1,p}$: Polymerisationsgrad Solvens bzw. Polymer;

n_g : Gesamtzahl der beteiligten Mole;

Bei idealen Mischungen niedermolekularer Verbindungen ist $x_1 = x_p$ und daher $\Delta G / (n_g kT)$ immer negativ und die resultierende Potentialkurve unsymmetrisch zu $\phi_1 = \phi_p = 0,5$. Dies ist in der Abb. 6 in der unteren Kurve dargestellt.

Bei gleichem Wechselwirkungsparameter z.B. von 0.5 wird die Funktion unsymmetrisch, wenn der Polymerisationsgrad von 1 auf hundert steigt. Im oberen Teil der Abb. 6 ist aus einer solchen Kurve mit $\chi = 1.2$ der Bereich für kleine ϕ -Werte stark vergrößert herausgezogen.

Abb. 6 (Abb.6 entnommen aus Elias, Makromoleküle, 27)); Reduzierte molare freie Mischungsenthalpie $\Delta G_{mix} / (n_g kT)$ als Funktion des Volumenbruches ϕ_p der Bausteine des Gelosten bei verschiedenen Wechselwirkungsparametern χ_0 und Polymerisationsgraden x_p des Gelosten für niedermolekulare Lösungsmittel ($x_1=1$). Berechnungen nach Gleichung (5) mit $\sigma=0$.



Für die Assymetrie ist das Entropieglied verantwortlich. Wird bei gleichem Polymerisationsgrad $\chi_0 > 0.5$, wird $\Delta G_{mix} / (n_g kT)$ für einen Bereich $0 < \phi < 1$ größer Null, und es kommt zur Entmischung.

Die freie Mischungsenthalpie hängt (neben Druck und Temperatur)

somit vom Volumenbruch des Polymeren, dem Polymerisationsgrad und dem Wechselwirkungsparameter χ ab.

3. Enthalpische Betrachtung der Polymeradsorption

Die Polymeradsorption in dispersen Systemen kann mit den Begriffen der Theorie makromolekularer Lösungen behandelt werden. Man kann den Adsorptionsvorgang als Veränderung des χ -Wertes des gelösten Polymeren auf einen niederen χ -Wert bei der Ausbildung der Adsorptionsschicht betrachten, wobei die z Kontakte des Polymeren mit den Lösungsmittelbausteinen gegen Kontakte mit Gitterplätzen an der Oberfläche des Festkörpers ausgetauscht werden.

W_{11} , W_{pp} , W_{lp} bleiben unverändert, daneben treten aber zusätzlich noch drei neue Wechselwirkungsparameter auf:

W_{ss} : Wechselwirkung disp. Teilchen/disp. Teilchen;

W_{s1} : Wechselwirkung disp. Teilchen/Lösungsmittel;

W_{sp} : Wechselwirkung disp. Teilchen/Polymer;

Damit sich dichte Adsorbatstrukturen auf der festen Oberfläche ausbilden können, sollte W_{sp} im Vergleich zu W_{p1} und W_{s1} groß sein.

$W_{s1} < W_{sp}$ bedeutet, daß die Wechselwirkung des dispersen Teilchens mit dem Lösungsmittel schwächer ist, als mit dem Polymer.

Um eine günstige Polymeradsorption zu erreichen, sollte W_{sp} auf alle Fälle groß sein. Erreicht W_{sp} besonders hohe Werte im Vergleich zu W_{s1} , so besteht die Gefahr, daß Polymer auf der

festen Oberfläche in einer flach liegenden Schicht spreitet und alle Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche verdrängt. In der Adsorptionsschicht können sich in diesem Falle keine von der Oberfläche abstehende Elemente (loops oder trains) ausbilden.

Ist die Wechselwirkung W_{lp} deutlich größer als die Wechselwirkung W_{sp} , muß man einen größeren Überschuß an Polymer einsetzen, um den Sättigungswert der Adsorption zu erreichen. In der Adsorbatstruktur ist die Entwicklung von tails und loops jedoch begünstigt.

Die Eintauchisotherme wird dagegen steil, wenn W_{sp} deutlich größer als W_{lp} wird.

Auch bei zu großem Verhältnis W_{sp}/W_{lp} besteht die Gefahr einer Spreitung auf der Oberfläche in einer flach liegenden Schicht. Optimale Adsorbatstruktur und Ergiebigkeit müssen daher wegen der gegenläufigen Wirkung von W_{sp} , W_{lp} und W_{sl} einander abgestimmt werden.

4. Sterische oder entropische Stabilisierung

Zum Verständnis der sterischen Stabilisierung sind mehrere Rechenmodelle entwickelt worden, die sich v.a. dadurch unterscheiden, ob sich zwei Teilchen mehr über die adsorbierten loops gegenüberstehen, oder Adsorbatstrukturen mit überwiegend tail-Anordnung vorliegen. In beiden Fällen wird durch weitere Annäherung der Teilchen die Zahl der möglichen Konformationen stark eingeschränkt.

Betrachtet man der Einfachheit halber eine Adsorbatstruktur, die

nur aus trains und loops besteht, kann man folgende Zustände beschreiben: solange die Teilchenabstände größer als die doppelte Reichweite der größten loops sind, besteht zwischen zwei Teilchen keine besondere Wechselwirkung (siehe Abb. 7a).

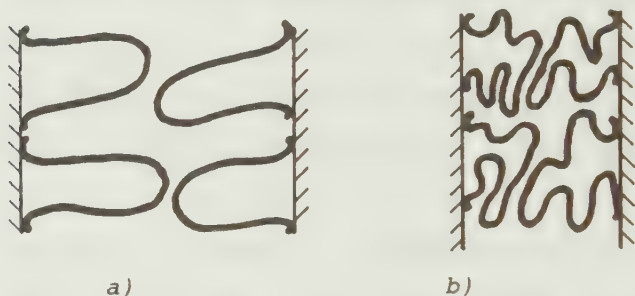


Abb. 7) loops bei großen a) und kleinen b) Teilchenabständen

Wenn die Oberfläche des Teilchens mehr oder weniger dicht abgedeckt ist, verhalten sie sich wie besonders große Polymermoleküle mit einem "harten" Kern. Die Teilchen sehen am Nachbarteilchen praktisch nur die Polymerhülle. Die Teilchen bleiben suspendiert, solange W_{lp} groß ist.

Erst wenn die mittlere Teilchendistanz auf den doppelten Wirkungsradius der loops absinkt (siehe Abb. 7 b), tritt Abstoßung auf, deren absoluter Betrag bei weiterer Annäherung sehr steil ansteigt (siehe Abb. 1, S. -13-).

Eine weitergehende Annäherung der Teilchen, würde die loops auf ein kleineres Volumen zusammendrängen und die Zahl der konformativen Freiheitsgrade verringern, d.h. die Entropie des Systems erniedrigen.

Betrachtet man im Gegensatz dazu Systeme, in welchen die Polymeren nur als tails und trains adsorbiert sind, findet man

bei Annäherung der Teilchen im Prinzip dasselbe Verhalten, wie es eben für die Adsorbatstruktur loops/trains beschrieben wurde. Auch hier kann keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen auftreten, solange sich die Teilchen nicht bis auf die doppelte Reichweite der längsten tails angenähert haben.

Hat sich diese Entfernung zwischen den Teilchen durch Aufkonzentrieren eingestellt, müssen je nach tail-Dichte auf der Oberfläche zwei Grenzfälle unterschieden werden (Napper): "Interpenetration" einerseits, "Denting" andererseits:

Bei "Interpenetration" durchdringen sich die tails, die wie zwei Bürsten aufeinandergedrückt werden können. Dabei kommt es lokal zu erhöhten Volumenkonzentrationen an Polymersegmenten, die im Extremfall bis zum Abstreifen der Solvathülle und zur Ausbildung quasikristalliner Bereiche führen. (siehe Abb. 9a). Eine Erhöhung der Segmentdichte pro Volumeneinheit bedeutet eine Erhöhung des osmotischen Drucks. Mit zunehmender Durchdringung steigt die Segmentdichte pro Volumeneinheit und damit auch der osmotische Druck. Um den osmotischen Druck zu erhöhen, muß Energie aufgewendet werden. Die weitere "Interpenetration" muß daher durch Energiezufuhr von außen her erzwungen werden. Dies bedeutet, daß sich zwischen den Teilchen ein Abstoßungspotential aufbaut. Modellrechnungen²⁸⁾ zu dieser Vorstellung kommen den experimentellen Ergebnissen relativ nahe. Werden die Solvathüllen abgestreift unter Ausbildung parakristalliner oder pseudokristalliner Bereiche, geht die Abstoßung in eine Anziehung über (siehe Abb. 8). Im Falle des "Denting" erfolgt keine "Interpenetration". Bei Annäherung der Teilchen durchdringen sich die beiden tail-Schichten nicht. Die tail-Enden stoßen mit stati-

stischen Konformationen aufeinander. Eine Annäherung der Teilchen über den in der Abb. 9 b gezeigten Zustand müßte dazu führen, daß die Adsorbatschicht komprimiert wird und dadurch konformative Freiheitsgrade verloren gingen. Dies bedeutet, daß bei den tails die Abstoßung wie bei loops entropisch bedingt ist (Volumenrestriktion). Der osmotische Beitrag ist sehr gering und auf die unmittelbare Kontaktzone der gegenüberstehenden tail-Reihen beschränkt.

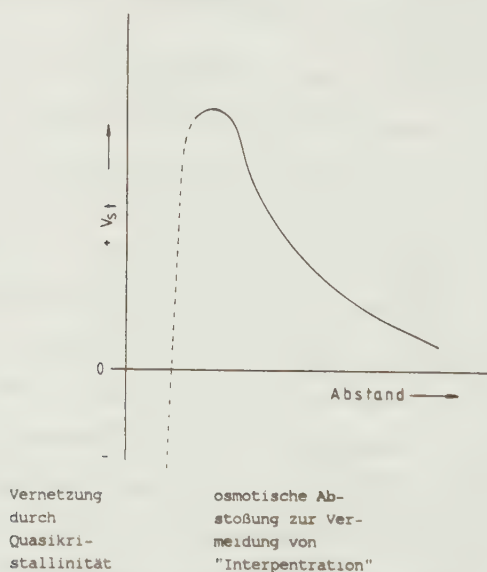
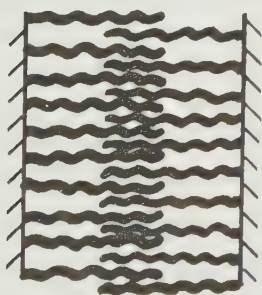


Abb. 8: Potentialkurve "Interpenetration" und Ausbildung quasikristalliner Bereiche

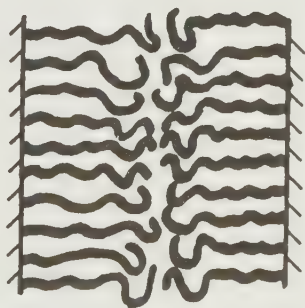
Systeme, in welchen bei hohen Teilchenkonzentrationen die Wechselwirkung dem eben besprochenen "Denting" - Modell entspricht, zeigen häufig eine ausgeprägte Rheopexie: die Systeme werden auch als dilatant bezeichnet. Bei der Einwirkung hoher Scherkräfte verhält sich das System wie ein Festkörper; bei geringer,

gleichmäßiger Belastung kann sich das System dagegen als fließfähig erweisen.

Die modellmäßige Erklärung ist leicht einzusehen: Im steilen Schergefälle müßten unter der kurzzeitigen Einwirkung der hohen äußeren Kräfte viele Konformationsänderungen innerhalb eines kurzen Zeitintervalls erfolgen. Bei lang andauernder Einwirkung geringer Kräfte besteht die Möglichkeit, daß die erforderlichen Konformationsänderungen in der tail-Schicht nach und nach erfolgen, so daß die Teilchen sich unter dem Einfluß dieser Kraft annähern können, wenn die absolute tail-Dichte nicht zu groß ist.



a)



b)

Abb. 9: "Interpenetration" a) und "Denting" b) in Dispersionen polymerstabilisierter Systeme.

Den Modellen nach Abb. 7 bis 9 entspricht ein Abstoßungspotential, daß zu folgenden Termen aufgespalten werden kann:

- a) Abstoßung durch Volumenrestriktion ($= V_{vr}$), b) osmotische Kräfte ($= V_{osm}$), c) Anziehung durch van der Waalskräfte ($= V_{vdw}$)

und schließlich d) elektrostatische Kräfte ($= V_{el}$). Da sich alle Terme additiv verhalten, gilt²⁹⁻³¹⁾:

$$V_{st} = V_{vr} + V_{osm} + V_{vdw} (+V_{el}). \quad (6)$$

Die ersten beiden Summanden lauten:

1) für den entropischen Term:

$$V_{vr} = -4NkT[(1-(12d^2/vl^2)) \exp(-6d^2/vl^2)]; \quad (7)$$

mit der Zahl der ausgebildeten Segmente in loops/tails v , mit N der Zahl der Polymermoleküle pro Flächeneinheit, der Länge l der Segmente und dem Abstand $2d$ zwischen den Teilchen.

2) für den osmotischen Term:

$$V_{osm} = 1.17 (\alpha^2 - 1) kT N^2 3.07[(6d^2/vl^2) - 1] \exp(-3d^2/vl^2); \quad (8)$$

Berücksichtigt man die Segmentdichteverteilung nach Napper, so ergibt sich für den osmotischen Term

$$V_{osm} = 3.67 kT \langle r^2 \rangle_0^{3/2} N^2 (\alpha^2 - 1) S 2d; \quad (9)$$

dabei steht S für die Segmentdichteverteilung und $\langle r^2 \rangle_0^{3/2}$ für den mittleren End-zu-End-Abstand des Polymerknäuels. Durch die Napper'sche Erweiterung, v.a. des osmotischen Terms, kommt auch die Temperaturabhängigkeit der Stabilisierung zum Ausdruck. Wird ein osmotischer Druck erzeugt, ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG_{st} positiv. Ein positiver Wert von $\Delta G_{st} = V_{st} = \Delta H_{st} - T\Delta S_{st}$ kann durch den Enthalpieterm (ΔH_{st}) oder den Entropieterm ($T\Delta S_{st}$) erzeugt werden.

Der enthalpische Anteil an dieser abstoßenden Wechselwirkung wird mit steigender Temperatur umso größer, je höher die Wechselwirkungsenergien W_{ip} und W_{s1} sind und je stärker sie von der Temperatur abhängen. Besonders auffällig wird es, wenn in diese Terme Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Diese werden

mit steigender Temperatur immer schwächer; sie verlieren je nach Stoffsystem zwischen 60° und 100°C ihre Bedeutung. Wenn also dieser enthalpische Anteil überwiegt, sollte das System mit steigender Temperatur destabilisiert werden.

Anders ist es, wenn die entropische Wechselwirkung (Volumenrestriktion) entscheidend wirkt. In diesem Fall sollte die Stabilisierung bei höheren Temperaturen verbessert werden ($T\Delta S$). In den meisten praktischen Systemen spielen beide Beiträge eine Rolle.

Die Verhältnisse können in der folgenden Abb. 10 nach Napper noch einmal überblickt werden. Das gezeigte Beispiel weist eine deutliche Abnahme des Abstoßungspotentials mit sinkender Temperatur auf. Bei einer kritischen Temperatur (165°K) wird die Abstoßung kleiner Null und das System wird instabil³²⁾.

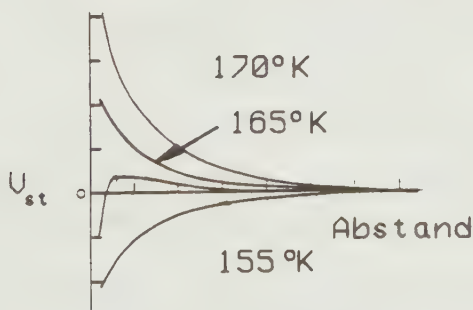


Abb. 10: V_{st} nach Napper, Polyacrylpartikel mit Polystyrol in Toluol bei verschiedenen Temperaturen (T -Temperatur bei 165 °K).

Versuche, die loop und tail-Einflüsse, sowie osmotische Terme für quantitative Aussagen heranzuziehen, sind experimentell noch nicht genügend abgesichert.

Eine mögliche Umsetzung für solche Modellvorstellungen ist in

der Abb. 11 diskutiert. Es wird von einem Beispiel ausgegangen, in dem ein Bedeckungsgrad von 20 ng/cm^2 , eine Molmasse von 6000 (PEG) und ein Knäuelaufweitungsfaktor des Polymeren α von 1.2 ausgewählt wurde. Die Kurven zeigen die Änderung der freien Enthalpie für Teilchen, bedeckt mit loops bzw. tails gleicher Länge. (f) ist die Summenkurve aus den Beiträgen Volumenrestraktion (b), osmotischer Abstoßung (c) und der van der Waals - Anziehung (e).

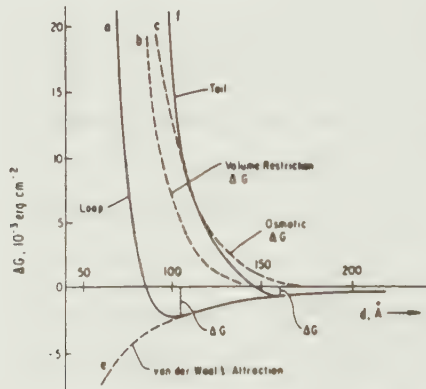


Abb. 11: Abstoßungspotentiale für loops oder tails zwischen zwei Kolloidteilchen nach einer Polymeradsorption.

Das Minimum der Potentialkurve für loops (a) bestimmt weitgehend die Stabilität des kolloiden Zustandes mit. Ist das Minimum kleiner als die thermische Energie, können sich die Teilchen frei bewegen, ist es größer, flockt das System. Wichtiger ist die Aussage dieses Kurvenverlaufs, daß ein höherer Anteil an loops das System eher destabilisiert.

Modellrechnungen von Scheutjens und Fleer ²⁵⁾ legen den Schluß nahe, daß in Polymeradsorbatstrukturen ein hoher Anteil von

tails (bis zu $1/3$ pro adsorbiertes Kettenmolekül) vorliegt. Man könnte daraus folgern, daß die Polymerstabilisierung weitgehend auf die Existenz der tail-artigen Strukturelemente zurückzuführen ist.

5. Auswahl geeigneter Modellsysteme

Wie bereits an früherer Stelle ausgeführt, gibt es zur quantitativen Formulierung der Wechselwirkung zwischen Kolloidteilchen und Polymeren verschiedene theoretische Ansätze (Simha, Frisch und Eirich; Ottewill und Walker; Hesselink, Verwey und Overbeek; Hoeve; Silberberg, u.a.mehr).

Hinsichtlich der Beiträge von loops und tails stimmen diese Theorien nicht sehr gut überein ³²⁻³⁶). Experimentell wurden gezielte Versuche dazu bisher nur sehr unzureichend behandelt. Ein wesentlicher Einwand gegen diese Versuche ist, daß die Ausbildung von loops und tails als Adsorbatstruktur nicht gesichert wurden.

Die vorliegende Arbeit sollte einen Beitrag zu diesem Problem liefern.

Die Schwierigkeit derartige Untersuchungen durchzuführen, hängt mit dem Fehlen geeigneter Modellsysteme zusammen. Um zu eindeutigen Aussagen zu kommen, sollte die Adsorbatstruktur entweder nur tails und trains oder nur loops und trains enthalten.

Grundvoraussetzung für ein gutes Modell ist auch die zeitliche Invarianz der Adsorbatstruktur. Diese ist aber in der Regel nicht gegeben, wenn Hydrophilie und Organophilie der verschie-

denen Polymerbausteine sich nur wenig unterscheiden. Selbst wenn statistische Knäuel, wie sie im Dispersionsmittel vorliegen, eine reproduzierbare statistische Adsorbatstruktur mit loops, tails und trains auf den festen Teilchen bilden, kann es zur Segmentwanderung kommen.

Zu besonderen Problemen kommt es, wenn Misch- und Copolymere mit sehr unterschiedlicher, chemischer Natur der Komponenten eingesetzt werden. Wenn nämlich die unterschiedlichen, polaren Anteile nicht gleichmäßig statistisch verteilt sind, sondern in Teilbereichen der Moleküle angereichert sind, werden die Haftungseigenschaften unterschiedlich sein. In solchen Fällen kann aus einer kinetisch bedingten Zufallsstruktur eine mehr thermodynamisch bedingte Adsorbatstruktur mit allmählichen loop/tail-Verschiebungen entstehen, da trotz der praktisch kinetischen Irreversibilität der Polymeradsorption, Platzwechselvorgänge der einzelnen Segmente auftreten können. Die Adsorbatstruktur unterliegt dann einer zeitlichen Veränderung.

Das Prinzip derartiger Veränderungen ist im folgenden Abschnitt behandelt: den trains benachbarte loop-Segmente können durch einfache Platzwechselvorgänge in den train-Anteil übergehen und umgekehrt. Wiederholen sich solche Platzwechselvorgänge mehrfach, kann die Adsorbatstruktur drastisch verändert werden; im Extremfall könnte eine loop/train/tail-Struktur in eine reine train/tail-Struktur übergehen. Solche Änderungen in der Adsorbatstruktur sind in der Abb. 12 schematisch dargestellt. Die einzelnen Monomereinheiten sind der Übersichtlichkeit halber durchnummeriert.

Im Ausgangszustand sollten die Segmente 7 bis 10, 23 bis 26 und

32 mit 33 im train-Bereich sein und die Adsorption zur Oberfläche vermitteln. Im tail-Bereich liegen die Segmente 1 bis 6, 32 bis 37 und im loop-Bereich die Segmente 11 bis 22 und 27 bis 31.

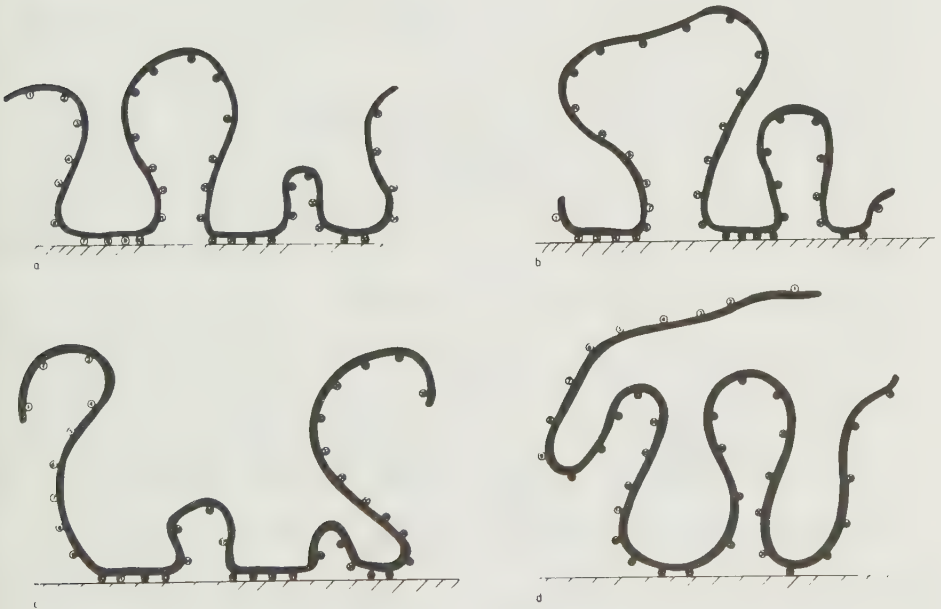


Abb. 12: Zeitliche Veränderung der Adsorbatstruktur:

- a) Ausgangszustand,
- b) Anstieg des loop-Anteils bei konstantem train-Anteil
- c) Anstieg des tail-Anteils bei konstantem train-Anteil und
- d) Verminderung des train-Anteils.

Die Abbn. 12 b und c stellen Beispiele mit zwei solchen

Extremfällen dar. Im Fall b, bei insgesamt gleicher Segmentzahl im train-Bereich, ist der loop-Anteil drastisch erhöht.

Im Modell der Abb. 12 c ist dagegen unter sonst gleichen Bedingungen der tail-Anteil erhöht. Es könnte aber auch die Zahl der Haftstellen stark erniedrigt sein, wie es in Abb. 12 d dargestellt ist. Solche Werte erhält man aus bevorzugt polymeradsorbierten Schichten.

Viele Schwierigkeiten sollten sich umgehen lassen, wenn man an Stelle von Homo- oder Mischpolymerisaten Blockpolymere einsetzt. In den Blockpolymeren lassen sich nämlich hydrophile und organophile Bereiche einbauen und eine Adsorbatstruktur innerhalb weiter Bereiche systematisch aufbereiten.

Betrachten wir in Abb. 13 ein Blockpolymeres gemäß der Skizze mit zwei Blöcken A und einem zentralen Block B, oder zwei endständigen Blöcken B und einem A-Block (nicht dargestellt), sollte eine Gleichgewichtsadsorptionsstruktur für beliebige Adsorptionen eindeutig festlegbar sein.

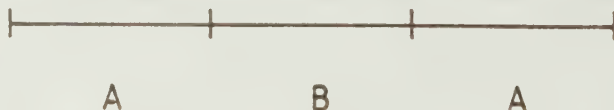


Abb. 13. Schematische Darstellung eines Blockpolymeren, das aus zwei gleichartigen terminalen Teilen und einem chemisch davon verschiedenen Mittelteil besteht.

Gehen wir davon aus, daß die Adsorption an einer hydrophilen Grenzfläche erfolgt, so ist im Fall der Wechselwirkung des B-Teils mit der festen Oberfläche $\gg$ als die entsprechende Wechselwirkung mit dem hydrophoben A-Teil eine train/tail-Struktur zu erwarten (Abb. 14, b)). Wenn dagegen die A-Segmente

wesentlich fester gebunden werden, als die B-Segmente, sollte eine train/loop-Struktur begünstigt sein (Abb. 14, a)).

Durch Variation der Größe der verschiedenen Blöcke sollte es möglich sein, den Beitrag spezieller Wechselwirkungsenergien annähernd vorauszusagen.

Wenn die A- und B-Teile sich von der Polarität her nur wenig unterscheiden, ist der Anteil der Segmente, die entweder an die Grenzfläche, oder in den loop/tail-Bereich gehen, sehr unsicher. Probleme ergeben sich auch, wenn die Festkörperoberfläche chemisch und physikalisch uneinheitlich ist.

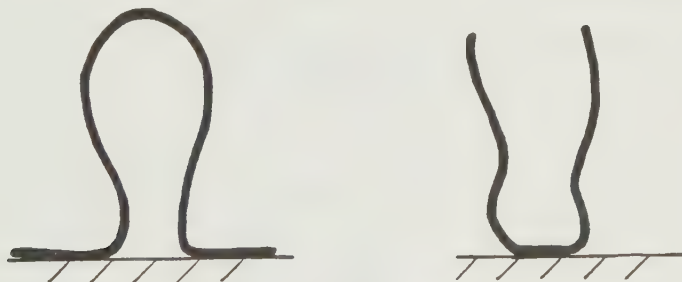


Abb. 14: a) train/loop-Struktur, b) tail/train-Struktur;

Für die vorliegende Arbeit sollten Systeme gewählt werden, bei welchen sich die Polarität der Blöcke A und B besonders stark unterscheidet. Extremfälle erhält man, wenn entweder die beiden oder nur eines der Kettenendteile eine ionische Ladung erhalten und die Festkörperoberfläche eine definierte Ionenaustauschkapazität besitzt. Weist das übrige Polymergerüst einen großen W_{lp} -Term auf, sollte der Ionenaustausch zu einer reinen train/loop-Struktur führen, wenn die beiden Kettenenden eine ionische Ladung tragen, eine reine train/tail-Struktur, wenn nur ein Kettenende eine ionische Ladung trägt.

Polymere Stoffsysteme (mono- oder bis-Kationen), welche die im vorhergehenden Abschnitt genannten Anforderungen erfüllen, lassen sich auf dem Papier in riesiger Mannigfaltigkeit angeben. Um die Ionenaustauschreaktion zu gewährleisten muß in wässrigen Systemen gearbeitet werden. Daher erschienen uns die Polyglykolether mit endständigen, ionischen Verschuß besonders günstig zur Ausbildung von loop-Strukturen.

In der Praxis bereitet jedoch die Herstellung derartiger Verbindungen mit hinreichender Reinheit große Schwierigkeiten. Wichtig ist aber auch die Möglichkeit entsprechende Verbindungen gezielt herzustellen, die nur an einem Ende eine ionische Ladung tragen.



Abb. 15: loop mit endständigen positiven Ladungen auf einer negativ geladenen Oberfläche.

Polyglykolether sind kommerziell in den verschiedenen Molmassenfractionen bei nicht allzu großer Streubreite erhältlich. Da als Festkörperoberflächen negativ geladene Schichtsilicate mit austauschfähigen Kationen vorgesehen werden, müßten an den Enden kationische Gruppen eingeführt werden. Zur Erleichterung der Analytik wurden für alle Untersuchungen im Ultravioletten adsorbierende Pyridiniumkationen gewählt. Wenn die Solvatationsenergie des reinen Polymerteils hinreichend groß ist, erwartet man

für die bis-Kationen eine Oberflächenstruktur mit großen loops nach Abb. 15.

Mit mono-Kationen sollten im Idealfall nur tail-Strukturen entsprechend Abb. 16 ausgebildet werden. Bei hoher Oberflächendichte darf man die Möglichkeit zur Ausbildung gemischter Strukturen entsprechend der Abb. 17 nicht außer achtlassen.

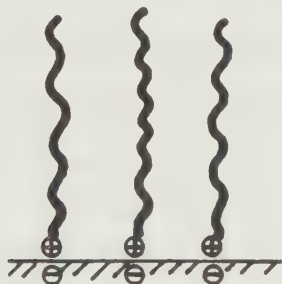


Abb. 16: tails mit einer endständigen positiven Ladung auf einer negativ geladenen Oberfläche.

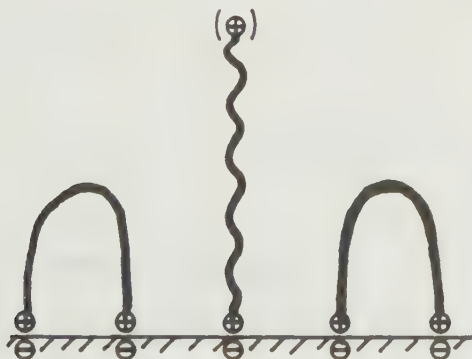


Abb. 17: loop-Strukturen, mit tail-Strukturen gemischt.

Gemischte Strukturen entstehen auch, wenn die Trennung der bis-Kationen von mono-Kationen, die als Synthesenebenprodukt entstehen, nicht gelingt. Wie bereits erwähnt, sollten als Feststoffteilchen glimmerartige Schichtsilicate vom Typ Montmo-

rillonit eingesetzt werden. Da diese Silicatgruppe sehr mannigfaltig ist, erschien es zweckmäßig zunächst die Strukturprinzipien in einer Übersicht zusammenzufassen.

C) Verwendete Materialien

1. Struktur der glimmerartigen Schichtsilicate³⁷⁻⁴⁰⁾

Die glimmerartigen Schichtsilicate gehören zur Gruppe der Tonminerale. Die einzelnen Schichten enthalten in ihrer Mitte eine Ebene kantenverknüpfter Oktaeder mit zwei - oder dreiwertigen Kationen als Zentralatomen (= Oktaederschicht), die über Sauerstoffbrücken an eine jeweils darüber und eine darunterliegende tetraedrische Silicatschicht (= Tetraederschicht) nach folgender formaler Kondensationsreaktion verknüpft sind:



bzw.

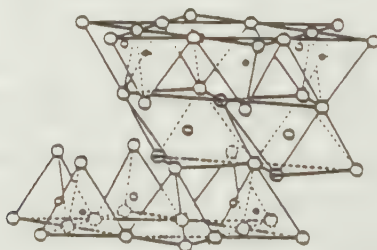


Abb. 18a: Struktur eines glimmerartigen Schichtsilicates

Drei der vier Sauerstoffatome jedes Si-Tetraeders sind gleich-

zeitig zwei benachbarten Si-Atomen zugehörig. Das tetraedrische " $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Monomere" ist also durch Kondensationreaktion dreier OH-Gruppen zu einem quasi zweidimensional unendlich ausgedehnten Schichtverband zusammengetreten, mit Siloxansauerstoffen als Brückenelementen.

Das vierte noch freie Sauerstoffatom weist bei allen glimmerartigen Schichtsilicaten in die gleiche Richtung, zu den oktaedrisch koordinierten Kationen der zentralen Mittelschicht. Das Brückenelement ist eine (Si-O-M)-Gruppierung.

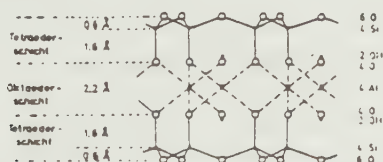


Abb. 18b: Glimmerartiges Schichtsilicat nach U. Hofmann, unter Benutzung der Konvention nach Bragg, daß die nach hinten weisenden Tetraederecken aus Gründen der Vereinfachung mit einem der benachbarten Tetraeder kantenverknüpft gezeichnet werden ⁴¹⁾.

Da auch die Oktaederschicht in den zwei Raumrichtungen unendlich verknüpft ist, kann man die gesamte Schicht als zweidimensionales Makromolekül ansehen. Die van der Waals-Dicke solcher elastisch deformierbaren Makromoleküle beträgt ca. $9.2 \text{ \AA}$.

Wie oben angedeutet, können in die Oktaederschicht unterschiedliche Kationen eingebaut sein. Man kann zwei idealisierte

Grenzfälle unterscheiden:

- 1) trioktaedrische Schichtsilicate für M^{2+} und der Summenformel $M_3^{2+}(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$; hier sind alle möglichen Oktaederplätze pro Si_4O_{10} -Baueinheit besetzt.
Wichtiger Vertreter mit Mg als M^{2+} ist das Mineral Talk.
- 2) dioktaedrische Schichtsilicate für M^{3+} und der Summenformel $M_2^{3+}(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$; hier sind zwei Drittel der Oktaederplätze besetzt. Die Oktaederplätze sind nicht gleichwertig, obwohl sie alle von jeweils 4 O(-Si)-Atomen und zwei OH-Gruppen gebildet werden. Zwei davon bilden cis-Konfiguration, eine trans-Konfiguration. Im dioktaedrischen System mit nur einer Kationensorte sind jeweils nur die cis-Oktaeder besetzt. Wichtiger Vertreter mit Al als M^{3+} ist das Mineral Pyrophyllit.

In diesen ideal zusammengesetzten Schichtmineralen sind die Schichten selbst elektrisch neutral. Sie stellen in dieser Form daher keine geeigneten Modelle für die geplanten Untersuchungen dar. Eine negative Überschußladung kann durch isomorphe Substitutionen eingeführt werden.

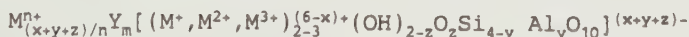
In der Oktaederschicht können x Atome M^{3+} durch x Atome M^{2+} ersetzt sein bzw. x M^{2+} durch x M^+ . In der Tetraederschicht können y Atome M^{3+} , meist Al^{3+} , wegen ähnlicher Radienverhältnisse y Atome Si^{4+} ersetzen. Weniger ausgeprägt ist dagegen die Kreation negativer Ladungen durch den Ersatz von z OH^- - Gruppen gegen z O^{2-} -Anionen.

Eine weitere Variation wird dadurch möglich, daß nicht nur Vertreter bekannt sind, bei denen die Oktaederplätze entweder

nur zu 2/3 oder quantitativ besetzt sind. Es scheint Übergänge zu geben. Wegen der energetischen Unterschiede von cis- und trans-Oktaedern erschienen nach den bisherigen Beobachtungen Werte nahe bei 2.0 (2.3 bis 2.0) bzw., 3.0 (2.7 bis 3.0) pro $(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}$ -Einheit jedoch bevorzugt⁴²⁾. Werte von 2.5 sind bisher noch nicht eindeutig abgesichert³⁹⁾.

Zur Kompensation der negativen Schichtladung werden $(x+y+z)$ Kationenladungen benötigt. Sie finden zwischen den Schichten Platz und können dort durch m Lösungsmittelmoleküle Y solvatisiert sein.

Der Aufbau glimmerartiger Schichtsilicate entspricht dann dem Formeltyp:



Durch die Höhe der Schichtladung können die Schichtsilicate klassifiziert werden:

- a) Pyrophyllit (dioktaedrisch) und Talk (trioktaedrisch) tragen keine Schichtladung,
- b) Montmorillonit und Beidellit (dioktaedrisch), sowie Hektorit und Saponit (trioktaedrisch) tragen eine niedrige Schichtladung von 0.25 bis 0.55. Für Montmorillonit ist $x \gg y$, für Beidellit $y > x$ bis $y \gg x$. Scharfe Grenzen lassen sich bisher nicht ziehen (vgl. Abb. 19).
- c) Vermiculit (dioktaedrisch oder bevorzugt trioktaedrisch) hat eine mittlere Schichtladung von 0,55 bis 0,75.
- d) Glimmer haben eine sehr hohe Schichtladung von 0.75 bis 2.0. Innerhalb dieses weiten Bereiches liegen an der unteren

Grenze die sogenannten illitischen Glimmer, an der oberen Grenze die sogenannten Sprödglimmer.

Der beidelittische Ladungstyp wird bevorzugt bei hochgeladenen Schichtsilicaten gefunden, mit $(x+y) > 0.45$, der montmorillonitische Typ bei den entsprechend niedriger geladenen Verbindungen, bevorzugt bei $(x+y) < 0,45$.

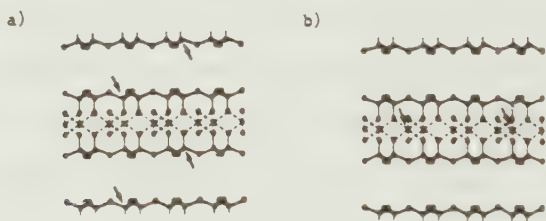


Abb. 19: Beidelittische (a) und montmorillonitische (b) Ladungsverteilung in glimmerartigen Schichtsilicaten.

Bei all diesen Schichtsilicaten sind zwischen den parallelliegenden Schichten anziehende Dispersionskräfte wirksam. Bei Pyrophyllit und Talk sind dies die einzigen Kräfte, welche den Zusammenhalt zwischen den Schichten bewirken. Deshalb können diese Schichten unter dem Einfluß von Scherkräften leicht an den benachbarten Schichten entlang gleiten. Bei allen anderen Systemen mit negativer Überschußladung in den Schichten überlagert sich der van der Waals-Anziehung eine elektrostatische Anziehung. Letztere wird umso größer, je höher die Schichtladung ist.

Im Kontakt mit Wasser können sich die Zwischenschichtkationen

solvatisieren. Das Ausmaß der Solvation hängt vom Verhältnis der anziehenden Kräfte und der Hydratationsenthalpie der Zwischenschichtkationen einerseits, sowie der Silicatschicht andererseits ab.

Bei Schichtladungen von $0.23 \leq (x+y+z) \leq 0.75$ reicht die Hydratationsenthalpie aus, um eine Solvation zu ermöglichen. Diese Silicatsysteme können daher unter Schichtaufweitung Wasser aufnehmen, d.h. es werden Wasserschichten eingelagert.

Für das Ausmaß der Solvation spielt neben der absoluten Schichtladung, d.h. der Größe $(x+y+z)$, auch die Wertigkeit der Zwischenschichtkationen eine Rolle. Im Ladungsbereich der Vermiculitgruppe können maximal zwei Wasserschichten eingebaut werden. Dabei spielt es keine Rolle, ob die Zwischenschichtkationen ein- oder zweiwertig sind. Eine Ausnahme stellen die großen einwertigen Kationen K^+ , Rb^+ , Cs^+ und NH_4^+ dar, mit denen keine Solvation mehr erfolgt.

Bei $(x+y+z)$ ca. ≤ 0.55 beginnt sich die Ladung der Zwischenschichtkationen auszuwirken. Mit zweiwertigen Kationen kann die Schichtaufweitung bis zu Schichtabständen von $22 \text{ \AA}$, d.h. einer Dicke von ca. $12 \text{ \AA}$ für das eingelagerte Wasser ansteigen. Mit einwertigen Gegenionen wird zunächst der gleiche Zustand erreicht. Im Gegensatz zu den zweiwertigen Gegenionen bilden aber die einwertigen diffuse Ionenwolken-schichten, so daß an die Stelle einer elektrostatischen Anziehung eine Doppelschichtabstoßung tritt. Diese führt zu einer weiteren Wasseraufnahme unter starker Aufweitung der Schichtabstände. Im Extremfall kann dieser Prozeß soweit gehen, daß sich der Kristall in einzelne isolierte Schichten mit den dazugehörigen Gegenionen

aufteilt.

Die Hydratation hat für die Eigenschaften wesentliche Konsequenzen: Die Zwischenschichtkationen sind in den Solvatwasserschichten bei Raumtemperatur beweglich; sie lassen sich dadurch gegen andere Kationen in einer umgebenden Elektrolytlösung austauschen.

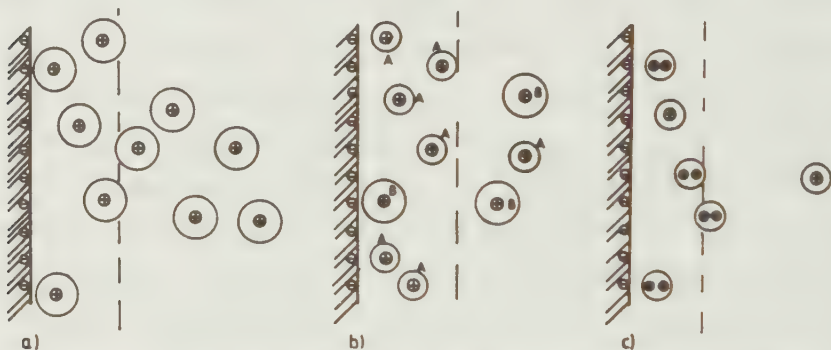


Abb. 20a), nur eine Kationenart in der diffusen Ionendoppelschicht;

b), zwei Kationenarten in der diffusen Ionendoppelschicht; A bevorzugt in der Sternschicht = selektive Bindung;

c), Mischung von ein- und zweiwertigen Gegenionen: zweiwertige Ionen bevorzugt in der Sternschicht.

Dieses Kationenaustauschvermögen aus dem Schichtzwischenraum heraus erfordert besondere Oberflächenbedingungen. Jeder Ionenaustauscher kann als Polyelektrolyt auch als geladene Oberfläche aufgefaßt werden, von der sich eine diffuse Wolke der Gegenionen in die umgebende Suspensionsflüssigkeit hinein erstreckt. Der Ionenaustausch und seine Selektivität hängt von der Verteilung verschiedenwertiger bzw. unterschiedlich solvatisierter Gegen-

ionen in der diffusen Gegenionenschicht ab (siehe Abb. 20).

Je mehr Ionen einer Sorte in die Sternschicht gehen, desto selektiver wird die Ionenart bei Ionenaustausch gebunden.

Unter der Annahme, daß in der bewegten Flüssigkeit der Abb. 20, die gestrichelten Linien die Scherflächen darstellen, ist die Selektivität des Kationenaustausches ohne weiteres verständlich. Die Ionen außerhalb der Scherfläche werden etwa wie in einer Ionenaustauschersäule bevorzugt entfernt.

Bei den quellungsfähigen glimmerartigen Schichtsilicaten ergeben sich allerdings Probleme, wenn man den Austausch der Zwischenschichtkationen nach diesem allgemeingültigen Prinzip deuten möchte.

Der Kationenaustausch aus dem Schichtzwischenraum kann nur über die Prismenflächen erfolgen, weil die Silicatschichten selbst für die Kationen mehr oder weniger inpermeabel sind (Protonen und Lithiumionen stellen bei höherer Temperatur eine Ausnahme dar⁴³⁾). Die Silicatschichten selbst tragen jedoch an den Prismenflächen eine positive Überschußladung, die durch austauschfähige Anionen kompensiert wird. Die diffuse Gegenionenwolke im Bereich der Prismenflächen sollte daher aus austauschfähigen Anionen bestehen. In der Regel sind diese austauschfähigen Anionen, OH⁻-Ionen, die bevorzugt in der Sternschicht sitzen. Eine durch OH⁻-Ionen abgesättigte Prismenfläche sollte daher keine Potentialbarriere darstellen und keinen Einfluß auf den Durchtritt der auszutauschenden Kationen zur negativ geladenen Basisfläche besitzen.

Zu einem etwas detaillierteren Bild der Oberfläche gelangt man, wenn man sich die Dimension der Dicke und die Dimensionen der

Zwischenschichten in ihrer tatsächlichen Ausdehnung vorstellt. Die Silicatschicht selbst hat wie bereits erwähnt, eine van der Waals-Dicke von $9.2 \text{ \AA}$, wovon $2/3$ der Dicke durch die Tetraederschichten und $1/3$ auf die Oktaederschicht entfällt, welche die positive Überschußladung trägt. Die Höhe des Schichtzwischenraumes beträgt bei den Montmorilloniten mindestens $10 \text{ \AA}$, wenn zweiwertige Gegenionen im Schichtzwischenraum gebunden sind. Mit einwertigen Gegenionen wird die Ausdehnung des Schichtzwischenraumes noch viel höhere Werte annehmen.

Gedankliche Schwierigkeiten kann u.U. die Beobachtung bereiten, daß Systeme mit $(x+y+z) > 0.75$ unter normalen Bedingungen nicht mehr mit Wasser quellen. Der Grund dafür liegt darin, daß oberhalb dieses Grenzwertes der Ladungen, der zur Verfügung stehende Platz nicht mehr ausreicht, um alle Zwischenschichtkationen mit einer einfachen Hydrathülle zu umgeben; bereits bei der Ladungsdichte, bei der dieser Platz etwa für eine Hexaaquokoordination noch ausreicht, bleibt der Gewinn an Hydratationsenthalpie drastisch reduziert, weil benachbarte Hydratpolyeder sich gegenseitig über die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der orientierten Hydratwassermoleküle abstoßen müssen.

Der Schichtabstand wird also von der Schichtladung, der Wertigkeit und dem Radius der Zwischenschichtkationen sowie ihrer Solvatationsenergie, der Solvation der Silicatschichten und der Aktivität des Quellungsmittels beeinflusst.

Häufig gibt man zur Charakterisierung der Schichtladung die sogenannte Equivalentfläche an. Sie stellt die für einwertige Kationen zur Verfügung stehende Fläche in der Ebene zwischen

zwei Schichten dar (Dim.: $\text{\AA}^2/e$, mit e der Elementarladung).

Sie sinkt zwangsläufig mit steigender Schichtladung und errechnet sich aus der Größe der Elementarzelle, der Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle und der Größe $(x+y+z)$.

Sind die Kationen in bimolekularen Schichten angeordnet, stehen jedem einwertigen Kation für Platzwechselvorgänge die doppelte Equivalentfläche in der Schicht zur Verfügung.

Proportional zur Schichtladung ist die Kationenaustauschkapazität. (aus dem englischen abgeleitete Kurzbezeichnung: CEC = cation exchange capacity). Da sie analytisch sehr einfach zugänglich ist, wird sie zur Klassifizierung der Tonminerale herangezogen. Die Austauschkapazität wird meistens in mval austauschfähige Kationen pro 100 g Silicat angegeben. Die direkte Umrechnung der CEC in die Equivalentfläche ist allerdings nur dann möglich, wenn die Probe keine Verunreinigungen (z.B. Quarz) enthält.

Als Modellverbindungen für die vorliegende Arbeit wurden v.a. Schichtsilicate mit einer mittleren Schichtladung von ca. 0.33 ausgewählt, im speziellen Fall ein Montmorillonit aus der Grube Schwaiba/Ndb.. In der Natur kommt dieser Montmorillonit überwiegend mit austauschfähigen Ca^{2+} -Ionen beladen vor. Um übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, sollte als Ausgangssystem ein einheitlicher mit Na^{+} -Ionen beladener (homoionischer) Montmorillonit eingesetzt werden.

2. Darstellung homoionischen Na-Montmorillonits

Zur Darstellung des homoionischen Natrium-Montmorillonits wurden 50 g Ca-Montmorillonit (Schwaiba) zunächst in Wasser suspendiert

und von gröberen und spezifisch schwereren Anteilen abdekantiert. Zum Kationenaustausch wurde diese Suspension mit einer NaCl-Lösung auf 300 ml aufgefüllt. Die NaCl-Menge wurde so eingestellt, daß die Endkonzentration 1n an NaCl war. Die Mischung wurde drei Tage lang von Zeit zu Zeit intensiv geschüttelt. Nach dem Absetzen wurde die überstehende Lösung abgesaugt.

Die verbleibende dickflüssige Suspension wurde dann zunächst mit 300 ml Wasser aufgeschüttelt, und nach dem Absetzen der Suspension die überstehende Lösung erneut entfernt. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt. Dann wurde der noch feuchte Montmorillonit in 300 ml 0.1 n NaCl-Lösung suspendiert und drei Tage unter gelegentlichem Umschütteln stehengelassen, um den Kationenaustausch zu vervollständigen.

Nach erneutem Absetzen wurde die überstehende Lösung wieder abgezogen. Das Sedimentvolumen blieb diesmal allerdings relativ hoch und wurde durch Druckfiltration über ein Membranfilter (50 nm Porenweite) abgetrennt. In diesem Fall bietet die Druckfiltration gegenüber dem Absaugen zeitliche Vorteile. Anschließend wurde dialysiert. Ein alternatives Verfahren, den Montmorillonit über Zentrifugieren zu gewinnen, ist um ein Mehrfaches zeitaufwendiger.

Vom Ionenaustausch her enthält dieser Ton noch freies NaCl, das durch Waschen mit deionisiertem Wasser entfernt werden mußte. Salzfreiheit des Tons wurde durch Messung der Leitfähigkeit der Waschlösung bestimmt. Nach dem dritten oder vierten Wasserwechsel war eine Leitfähigkeit von ca. $3 \cdot 10^{-6}$ Siemens erreicht, die nicht mehr weiter absank. Gleichzeitig konnte kein Chlorid

mehr nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde überprüft, ob der pH-Wert in der Waschlösung über 7 stieg, um einsetzende Hydrolyse über den Kationenaustausch, Na^+ gegen H^+ , rechtzeitig zu erkennen. Es erwies sich schließlich als zweckmäßig, die Suspension des salzfreien Tons auszufrieren und gefrierzutrocknen. In dieser Form ist der Na - Montmorillonit für weitere Versuche besonders einfach redispergierbar.

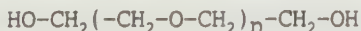
Mit dem derart hergestellten Na-Montmorillonit wurden alle weiteren Untersuchungen durchgeführt.

Weitere verwendete Materialien

3. Polyethylenglykole⁴⁴⁻⁴⁶⁾

Die Namen Polyethylenglykol (PEG), Polyglykol, Polyglykoether, Polyethylenoxid sind Bezeichnungen für ein und dieselbe Verbindungsklasse. Als Polyethylenoxid werden v.a. die hochmolekularen Vertreter mit Molmassen über einer Million bezeichnet. Namen wie Carbowachs, Macrogol und Polywachs sind entsprechende Markennamen verschiedener Herstellerfirmen.

Die einfachste Strukturformel lautet:

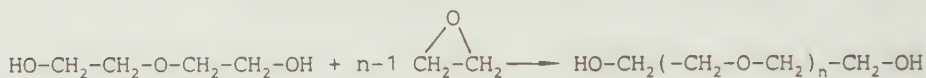


n kann theoretisch Werte zwischen 1 und unendlich annehmen. Im Handel sind Präparate für bestimmte Werte von n erhältlich. Diese Präparate können entweder sehr uneinheitlich, oder relativ einheitlich sein. Entscheidend ist dafür das Polymerisationsverfahren und v.a. die Art des dabei verwendeten Katalysators.

Ausgangsprodukt für alle Synthesen ist Ethylenoxid, das mit Wasser und sauren oder basischen Katalysatoren und einem einfachen Glykol umgesetzt wird. Die genaue Zusammensetzung der Mehrkomponentenkatalysatoren ist häufig Herstellergeheimnis. Der primäre Reaktionsschritt lautet:



Die höheren Homologen werden durch Wiederholen des gleichen Anlagerungsschrittes dargestellt:



Die Anlagerungsschritte erfolgen im Reaktionsgemisch rein statistisch an jedem Molekül mit $n > 1$. Polyethylenglykole sind daher wie alle Polymeren keine Verbindungen einheitlicher Kettenlänge, sondern polymerhomologe Gemische von prinzipiell gleichem chemischen Aufbau aus Monomereinheiten. Sie haben alle eine Molmassenverteilung, die mit steigendem Grad der angelagerten Mole Ethylenoxid breiter wird. Diese Verteilung läßt sich nach Poisson angenähert berechnen ⁴⁷⁾, wenn man bei der Herstellung von einem molekulareinheitlichen Produkt, z.B. Ethylenglykol oder Triethylenglykol ausgeht. Für die Verteilung $f(x,k)$ gilt:

$$f(x,k) = k \exp(-k)/(x!), \quad (10)$$

wobei k die insgesamt angelagerten Mole Ethylenoxid und x die Zahl der angelagerten Moleküle in der speziellen Molekülart j

angibt, deren Anteil im polymerhomologen Gemisch berechnet werden soll.

Bei dieser Rechnung erhält man das Ergebnis in Molenbrüchen γ_i , die anschließend mit den Molmassen M_i in Massenprozent umgerechnet werden können. Für die Massenprozent gilt:

$$\text{Massen-\%}_j = 100 (\gamma_j M_j) / (\sum \gamma_i M_i) \quad (11)$$

Alle Polyethylenglykole besitzen unabhängig von der Molmasse 2 endständige Hydroxylgruppen, die beide gleich reaktiv sind und die typischen Reaktionen primärer Alkohole zeigen.

Es ist also auch eine Acetylierung mit Acetanhydrid-Pyridin-Gemischen möglich. Die dabei freiwerdende Säure kann mit KOH titriert werden. Auf diese Weise kann man eine "OH - Zahl" ermitteln. Die OH-Zahl gibt die verbrauchte Menge KOH in mg pro 1 g Substanz an. Sie macht indirekt eine Aussage über die mittlere Molmasse.

Für die eigenen Versuche wurden Polyethylenglykole der Firma Hüls verwendet. Für diese haben sich, entsprechend den Spezifikationen der Herstellerfirma, die in Tab. 1 angeführten Zahlen ergeben.

Daraus lassen sich dann Molmassenverteilungen errechnen. In der Abb. 21 besitzt der kleinste und der größte aufgeführte Polymerisationsgrad einen Massenprozentanteil von $> 0.1 \%$. (Das benutzte Graphik- und Rechenprogramm wird im Anhang tabelliert). Aus den Herstellerangaben (Hüls) für die OH-Zahl lassen sich für die Synthese wichtige Daten ableiten, die tabellarisch zusammengestellt werden.

Diese Kenndaten sind wichtig, wenn solche Polyethylenglykolprä-

parate als Ausgangskomponenten für weitere Versuche eingesetzt werden sollen.

Tab. 1

Molmasse Poly- wachs (theor.)	OH-Zahl gefunden	OH-Grup- pen in mval/g theoret.	Zahl der OH-Gruppen in mval/g gefunden	maximale prozen- tuale Abweichung der OH-Z nach "oben"
1000	107-118	2.00	1.91-2.10	4.7
1550	70- 80	1.33	1.25-1.43	7.5
2000	51- 63	1.00	0.91-1.11	9.5
3000	34- 42	0.67	0.61-0.75	10.8
6000	16- 23	0.33	0.29-0.38	6.5

Aus der letzten Spalte der Tab.1 lassen sich die Angaben für den einzusetzenden Überschuss der Reagentien ablesen, um möglichst zweifach substituierte Produkte zu erhalten.

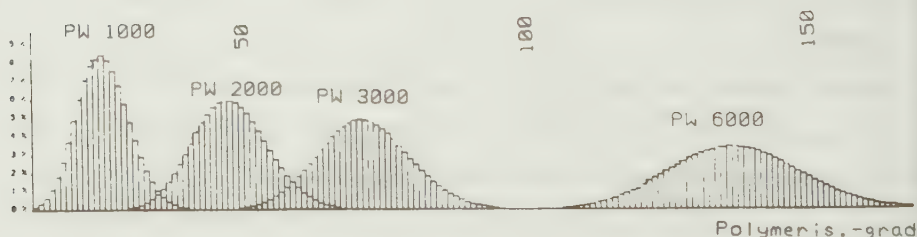


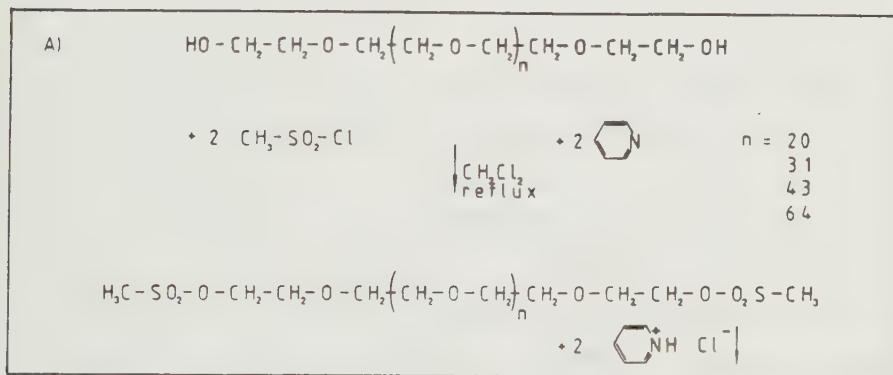
Abb. 21: Molmassenverteilung bei steigendem Polymerisationsgrad;
(Ordinate, Massenprozent; Abszisse, Polymeris.-grad;)

D) Synthese der polymeren bis-Kationen

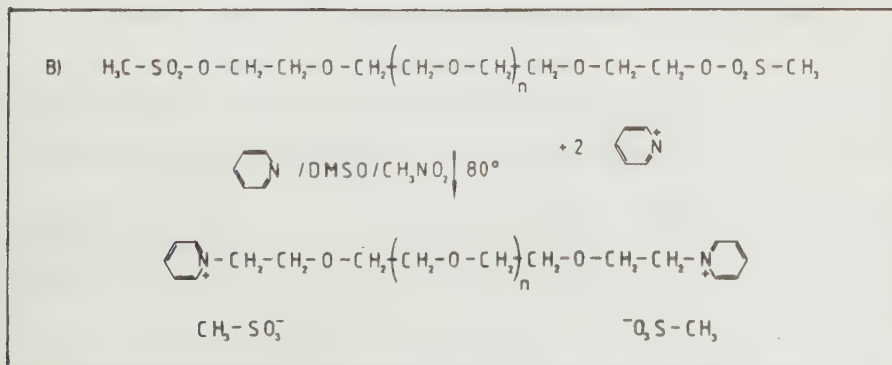
Allgemeiner Weg

Die gewünschten α, ω -Biskationen sollten nach folgendem Prinzip dargestellt werden:

I) Überführung von Polyethylenglykolen mit möglichst enger Molmassenverteilung in das Mesylat nach Gleichung A):



II) Überführung des Mesylates in das Bispyridiniumkation nach Gleichung B):



Da derartige Reaktionen in der Regel nicht quantitativ ablaufen, war die Auswahl geeigneter Versuchsbedingungen sehr wichtig. Diese polymeren Stoffe lassen sich nur schwierig von Verunreinigungen abtrennen. Die weitere Diskussion nimmt daher besonders Bezug auf:

- 1) Vorbemerkungen zu den Problemen der Reinigung der polymeren Produkte und der Ausgangskomponenten;
- 2) Vorbemerkungen zur Wahl des Syntheseweges und zur Art der Reaktionsführung;
- 3) die Reinigung der Ausgangskomponenten und Lösungsmittel;
- 4) die Bestimmung der Löslichkeit der Polyethylenglykole in Methylenchlorid;
- 5) die apparative Reaktionsführung;
- 6) das Schliffettproblem;
- 7) die experimentelle Durchführung der Mesylierung in Beispielen für die eingesetzten Mengen, die Reaktionszeiten, die Temperaturen etc.;
- 8) die Überprüfung des Umsetzungsgrades der Mesylierung;
- 9) die Wahl des Lösungsmittels für die Quaternierung;
- 10) die Durchführung der Quaternierung;
- 11) die Verfolgung des Umsetzungsgrades der Quaternierung;
- 12) Beispiele für Ansätze und Reaktionszeiten der Quaternierung;
- 13) die Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Quaternierung;

Im Anschluß an die Behandlung der Punkte 1) bis 13) wird im nächsten großen Abschnitt die Reinigung der Biskationen besprochen.

1. Probleme der Reinigung polymerer Verbindungen

In dem Bestreben homogene Polymere für die gewünschten Untersuchungen herzustellen, ergeben sich wesentliche Schwierigkeiten. Sie bestehen v.a. darin, daß die Homogenität selbst hergestellter oder verwendeter Präparate a priori nicht garantiert werden kann. Es müssen daher zum Teil komplizierte Reinigungsschritte eingeschaltet werden. Die Reinigung von Polymeren bereitet deshalb große Schwierigkeiten, da ein Einschluß der Verunreinigung in das Polymerknäuel bei Fällungsoperationen statistisch begünstigt ist, und damit die Zahl der Reinigungsschritte stark erhöht werden muß, um einen Reinigungseffekt zu erreichen, wie er beim Umkristallisieren niedermolekularer Verbindungen üblich ist. Um aufwendige Reinigungsoperationen nach der Synthese zu vermeiden, kann man auch die Edukte besonders intensiv reinigen. Diese Maßnahme hat sich bei Polymerisationsreaktionen, aber auch bei polymeranalogen Umwandlungen, wie sie hier beschrieben werden sollen, bestens bewährt, da sie den Reinigungsaufwand nach der Synthese verringern ⁴⁸⁾.

2. Vorbemerkungen zur Wahl des Syntheseweges und zur Art der Reaktionsführung

Um die gewünschten α,ω - bis-Kationen darzustellen, bestand die Synthesaufgabe darin, einen geeigneten Reaktionsweg zu finden, der eine möglichst quantitative Überführung der beiden endständigen OH-Gruppen in zwei endständige N-Pyridiniumfunktionen erlaubt.



Der Austausch der OH-Gruppe gegen eine solche Pyridiniumgruppe kann in wenigen Reaktionsschritten, die allein einen hohen Umsetzungsgrad garantieren, nur über eine nukleophile Substitution führen.

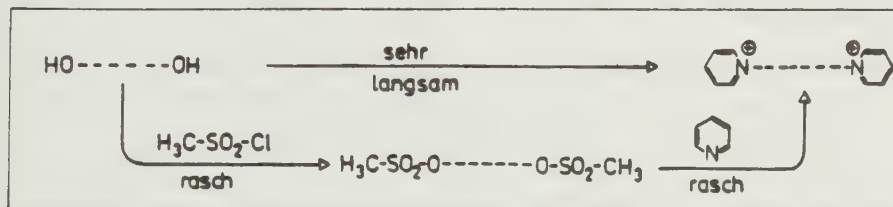
Die Polarisierbarkeit der austretenden OH-Gruppe (Nukleophug) und der neuanknüpfenden Pyridiniumfunktion (Nukleophil), sind bei einer nukleophilen Reaktion zweiter Ordnung - die an einem primären C-Atom zwangsläufig erfolgen muß - von elementarer Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit: je stärker und härter die Basizität der Abgangsgruppe ist, desto schwieriger ist es, sie zu verdrängen. Die alkoholische Funktion stellt solch eine harte und starke Base dar. Um die daraus resultierende langsame Umwandlung der OH-Gruppe in eine Pyridiniumfunktion mit ausreichender Geschwindigkeit zu ermöglichen, wird der Umweg über die sogenannte nukleophile Katalyse beschritten: sie besteht in der Überführung des Alkohols in einen reaktiven Ester durch Umsetzung des Alkohols mit dem Säurechlorid in (meist) quantitativer Reaktion. Daran schließt sich die Quaternierung an. Gebräuchliche Estergruppierungen sind die Tosylate:

$(R-O-Ts = R-O-SO_2-p-C_6H_4-CH_3)$, oder die Mesylate

$(R-O-Ms = R-O-SO_2-CH_3)$ neben anderen, hier weniger interessierenden Vertretern. Die Sulfonsäureester sind auf Grund ihrer besonders geringen Basizität und guten Polarisierbarkeit besonders gute nukleophuge Gruppen. Das Methansulfonsäurechlorid hat gegenüber dem Tosylchlorid den Vorteil, daß ein Überschuß des Chlorids dem Reaktionsgemisch leicht durch Trocknen im Hochvakuum entzogen werden kann.

Aus diesem Grunde wurde der Mesylester für die "nukleophile

Katalyse" verwendet.



In den letzten Jahren wurde eine Reihe weiterer nukleophuger Gruppen synthetisiert und untersucht, die noch bessere nukleophuge Eigenschaften zeigen: Triflate ($R-O-SO_2CF_3$), oder Tresylate ($R-O-SOCH_2CF_3$), etc.⁴⁹⁻⁵²). Da die entsprechenden Säuren, sogenannte Supersäuren sind, mußte bei ihrer Verwendung mit noch einer größeren Gefahr der Etherspaltung gerechnet werden. Sie kamen deshalb nicht zum Einsatz.

Der Umsetzungsgrad der Mesylierung läßt sich zusätzlich erhöhen, wenn das Reaktionsgleichgewicht durch Entfernung einer Produktkomponente bzw. eines Nebenproduktes verschoben wird: aus diesem Grund wurde dem Mesylierungsansatz Pyridin beigelegt. Pyridin fängt die freiwerdende Salzsäure unter Bildung eines schwerlöslichen Pyridiniumhydrochloridniederschlages im Methylenchlorid/Polyethylenglykol-Gemisch ab und entzieht es so dem Gleichgewicht.

3. die Reinigung der Ausgangskomponenten und Lösungsmittel⁵³⁻⁵⁶⁾

a) Mesylchlorid, Methansulfonsäurechlorid, $Ms-Cl$, CH_3SO_2-Cl ;

Mesylchlorid wurde zweimal über eine 10 cm Vigreux-Kolonne unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß fraktioniert destilliert

und sowohl sauerstofffrei als auch trocken für die Synthese aufbewahrt.

Siedepunkt bei 1 Torr: 48.0 - 48.5°C; Zersetzungspkt.: 115°C; Wichtig war hier die Abtrennung der Methansulfonsäure, die bei isobaren Bedingungen ca. 90 Grad höher siedet.

Bei der ersten Destillation waren im Vorlauf Zweiphasengemische zu beobachten. Die Hauptfraktion ist eine farblose, leicht viskose, stechend riechende Flüssigkeit. Eine offene Handhabung führte zu starker Augen- und Schleimhautreizung und sollte daher vermieden werden.

b) Pyridin wurde 24 h über KOH (20 g/l) aufbewahrt, und über eine 30 cm Vigreuxkolonne am Kolonnenkopf bei einem Rücklaufverhältnis 4:1 am Kondensor fraktioniert abgetrennt. Bei geringen Wassergehalten (ohne KOH-Trocknung) näherte man sich dem Siedepkt. von 113°C (Lit. 115-115.5°C) nur schleppend, was zu hohen Ausbeuteverlusten führen kann.

Pyridin muß bei Lichteinfall sauerstofffrei aufbewahrt werden, da sonst Verfärbungen auftreten.

Vor dem Syntheseinsatz wurde das Reagens einer Säule mit frisch regeneriertem Zeolith (4 Å) entnommen. Die Auslaufgeschwindigkeit lag bei 1 bis 4 ml pro min. Der Zeolith war bei 250 - 300°C auf einen Enddruck von 10^{-4} Torr getrocknet worden.

c) Methylenchlorid (Dichlormethan, CH_2Cl_2)

Methylenchlorid war über frischem P_4O_{10} 24 h aufbewahrt und über eine lange Brücke trocken destilliert worden. Bei dieser einfachen Verfahrensweise sind bereits Wassergehalte < 1 ppm gewährleistet.

Alternativ kann Methylenchlorid auch in einer Umlaufapparatur

über CaH_2 aufbewahrt und vor Gebrauch frisch destilliert werden, wobei ein Vorlauf von nur wenigen Millilitern verworfen wurde.

d) Polyglykol, Polyethylenglykol, Polywachs der Molmassen 1000, 1550, 2000, 3000 und 6000

Die Polyglykole wurden in der Schmelze zwischen 50 und 60°C im Hochvakuum unter Rühren bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt.

Folgende Trockenzeiten und Wassergehalte wurden festgestellt:

Tab. 2: Trockenzeiten und Wassergehalte der Polywachse

Polywachs Molmasse (Dalton)	Temp. (°C)	Trockenzeit Stunden	Menge Polywachs (g)	Menge H ₂ O (g)	%-H ₂ O
1000	66	17	114.5	2.0	1.8
1550	66	15	146.0	2.0	1.4
2000	70	15	218.0	2.5	1.1
3000	70	10	310.0	3.0	1.0

e) CH_3NO_2 : Nitromethan wurde über P_4O_{10} getrocknet und über eine 10 cm Vigreuxkolonne unter Schutzgas fraktioniert destilliert und im Dunkeln aufbewahrt; Siedepunkt: 98.7°C;

f) DMSO: DMSO wurde im Wasserstrahlvakuum über eine 40 cm Vigreuxkolonne unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluss fraktioniert destilliert. Letzte Wasserreste wurden durch Percola-

tion durch eine Säule mit 4 Å Zeolith vor dem Syntheseeinsatz entfernt.

4. die Bestimmung der Löslichkeit der Polyethylenglykole in Methylenchlorid;

Um in gesättigten Lösungen arbeiten zu können, wurde mangels Literaturdaten der Sättigungspunkt der verschiedenen Polymermassen in Methylenchlorid bei 25°C, bei einer Gleichgewichtseinstelldauer von 3 bis 10 Tagen bestimmt.

Die Messungen wurden unter Schutzgas durchgeführt.

Tab. 3: Löslichkeit der Polywachse in Methylenchlorid

Polywachs Molmasse (Dalton)	Zeitdauer bis zur Lösung bei 25 ± 0.2°C (in Stunden)	Löslichkeit in Gew.-% an Polywachs
1000	96	75
1550	96	68
2000	48	64
3000	48	58
6000	--	51(?)
12000	96	48

(Die Löslichkeit des PW 6000 ergab sich durch Extrapolation aus dem folgenden Diagramm.)

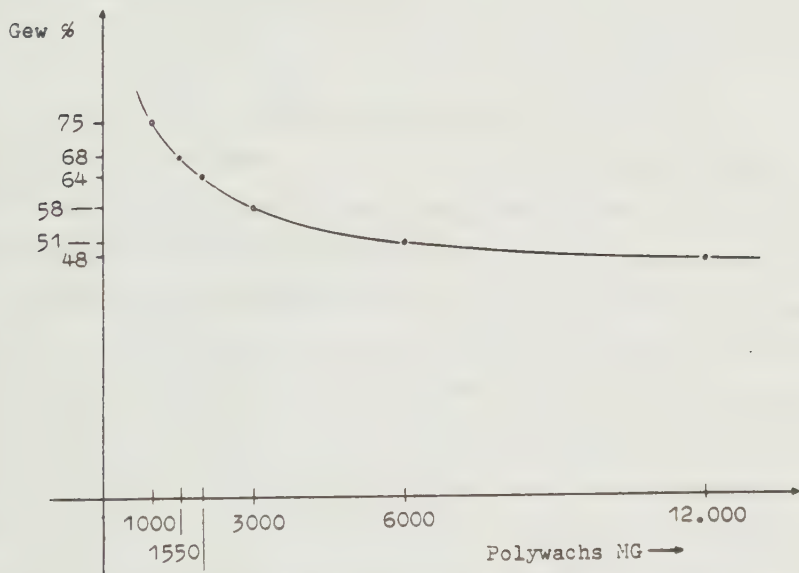


Abb. 22: Gewichts-% der Methylenchlorid/Polywachs-Lösung gegen Molmasse der verwendeten Polyethylenglykole

5. Apparative Reaktionsführung

Alle Operationen wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt, um die Bildung freier Methansulfonsäure und einsetzende Etherspaltung der Polyglykole zu vermeiden.

Alle verwendeten Glasteile wurden dem Trockenschrank (105°C) entnommen und sofort mit Schutzgas gespült (10-15 min), evtl. auch mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt.

Für die Wasserfreiheit des Schutzgases (Qualität 4.9 Argon oder 5.0 Stickstoff), wurde durch Vorschalten einer 60 cm langen 4 Å Zeolith-Säule gesorgt. Young-Hähne und Schlauchleitungen wurden

vor erneuter Benutzung durch wechselweises Auspumpen und Belüften mit Schutzgas gereinigt.

Als Schlauchleitungen wurden PVC-, Vakuum-Gummi- oder Viton-Schläuche verwendet.

6. Das Schliffettproblem

Das Schliffettproblem spielt in der niedermolekularen Chemie überhaupt keine Rolle, weil man das Reaktionsprodukt normalerweise durch Umkristallisieren oder Destillation reinigen kann. Im Falle der Herstellung von hochmolekularen Verbindungen ergeben sich dabei aber große Schwierigkeiten, weil sich das hochmolekulare Fett ähnlich verhält, wie die gewünschten, herzustellen, hochmolekularen Verbindungen. Dieses Problem konnte im vorliegenden Fall nicht befriedigend gelöst werden: ohne Fett konnte nicht gearbeitet werden. Da Methylenchlorid Siliconfett und ähnliche Dichtungsmittel anlöst, wurden in den ¹NMR-Spektren immer Signale nahe Null ppm beobachtet. Diese Verunreinigung bleibt auch in den extrahierten Pyridiniummesylaten der Polyglykole erhalten. Wässrige Lösungen der Verbindungen zeigten einige Stunden nach Auflösung feine farblose Flocken, die weich und schmierfähig waren.

Das Problem könnte bei Verwendung von Apparaturen ohne Schliffe gelöst werden. Dazu müßte Reaktionskolben und Rückflußkühler aus einem Stück geblasen sein.

7. Experimentelle Durchführung der Mesylierung in Beispielen für die eingesetzten Mengen, die Reaktionszeiten, die Temperaturen etc.

Das Polyglykol wurde mit Mesylchlorid und Pyridin im Molverhält-

nis 1:2.2:2.2 wegen Abweichungen in der Molmassenverteilung (laut Hersteller) umgesetzt. Das bedeutete einen ca. zehnprozentigen Überschuß an Mesylchlorid bzw. Pyridin. Die Pyridinmenge lag immer etwas höher als die Mesylchloridmenge, um auf der sicheren Seite bei Hydrolysereaktionen zu liegen und um bei einsetzender Quaternierungsreaktion (wie im NMR-Spektrum der Mesylierungsansätze zu beobachten ist) noch genügend Pyridin als Säurefänger im Reaktionsgemisch vorliegen zu haben.

Zunächst wurde jeweils die Methylenchlorid-/Polywachslösung unter leichtem Erwärmen hergestellt. Das Pyridin wurde vorgelegt. (Gleichzeitiges Zutropfen von Pyridin und Mesylchlorid brachte keine Reaktionsbeschleunigung, der Beginn der Fällung trat deshalb nicht früher ein.) Mesylchlorid wurde unter Rühren über ein bis zwei Stunden langsam zugetropft, wobei entstehende Reaktionswärme - v.a. bei PW 1000 und PW 1550 - abgeführt werden mußte. Das Rühren wurde bei Zimmertemperatur fortgesetzt.

Waren größere Niederschlagsmengen angefallen, wurde abgefrittet und anschließend weitergerührt. Die Kristallisation von PyHCl setzte je nach Molmasse nach einigen Stunden oder wie bei PW 6000 bei Zimmertemperatur gar nicht ein.

Die Zeitabschnitte für jede Molmasse sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Fiel bei Zimmertemperatur kein Niederschlag mehr an, wurde bei Rückflußtemperatur weiter gerührt.

Bei Ausbildung größerer Niederschlagsmengen wurde das Refluxieren unterbrochen und abgefrittet.

Zum Rückflußkochen wurde solange angesetzt, bis sich kein Niederschlag mehr bildete.

Der Kolbeninhalt wurde dann im Ölpumpenvakuum, später im Hochva

kuum von Nichtumgesetztem und PyHCl befreit, wobei die Badtemperatur bis auf 77°C gegen Ende gesteigert wurde, um letzte, von der Polymerschmelze hartnäckig festgehaltene Reste Sublimat zu entfernen. Höhere Temperaturen waren wegen Zersetzungsgefahr der Polywachse nicht möglich.

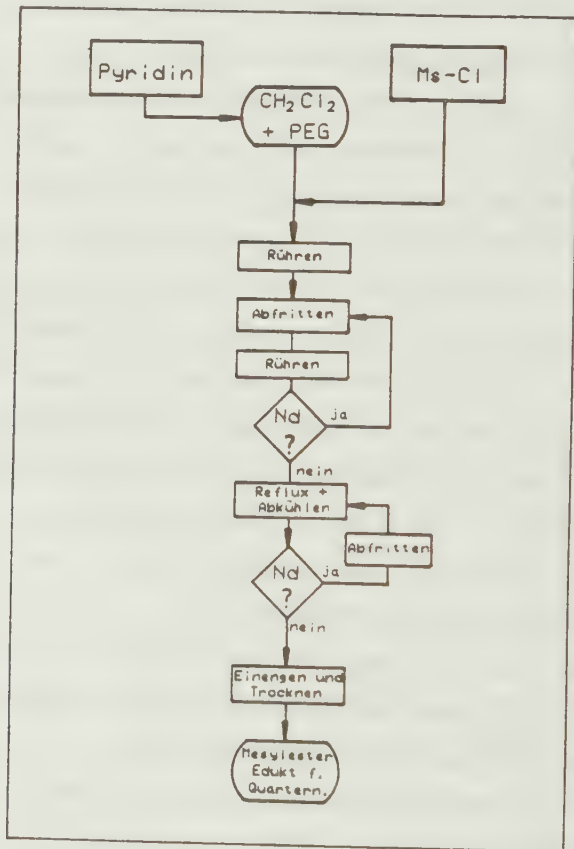


Abb. 23, Flußdiagramm zur Mesylierungsreaktion

Tab. 4: Zahl der Refluxgänge und -zeiten bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der Molmasse (Beispiele).

	PW 1000	PW 1550	PW 2000	PW 3000	PW 6000
Rühren (h) 1	62	24	96	120	480
Rühren (h) 2	--	--	--	20	---
Rühren (h) 3	--	--	--	20	---

PW 3000 wurde zwischen den Rührvorgängen abgefrittet. Anschliessend wurden alle Ansätze zum Rückflußkochen angesetzt.

Die Tab. 5 enthält Angaben zur Reaktionszeit und zur Heizpilztemperatur, bei der Rückfluß erzeugt wurde.

Tab. 5: Zahl der Rückflußgänge, Reaktionszeiten und -temperaturen;

	PW 1000	PW 1550	PW 2000	PW 3000	PW 6000
Reflux 1 (h/°C)	20/60	10/67	23/70	20/70	48/70
Reflux 2 (h/°C)	23/67	48/67	-----	-----	144/70
Reflux 3 (h/°C)	-----	24/67	-----	-----	96/70

Die Trockenzeiten der Dimesylate der angegebenen Stöchiometrien sind in Tab. 6 dargestellt:

Tab. 6, Trockenzeiten der Mesylate

	1000	1550	2000	3000	6000
Trocken- (h/°C) zeit/Temperatur	24/66	42/73	42/72	96/75	120/77

8. Überprüfung des Umsetzungsgrades der Mesylierung

Die C,H-Analyse war wegen der geringen Werteänderung nicht aussagekräftig.

Schwefelbestimmungen mußten wegen der Hygroskopizität der Proben immer zu niedrige Werte liefern.

Auch Titrationen des isolierten PyHCl potentiometrisch und argentometrisch erbrachten wegen der Schwierigkeiten der quantitativen Isolierung des PyHCl unzuverlässige und wahrscheinlich deshalb immer zu niedrige Werte.

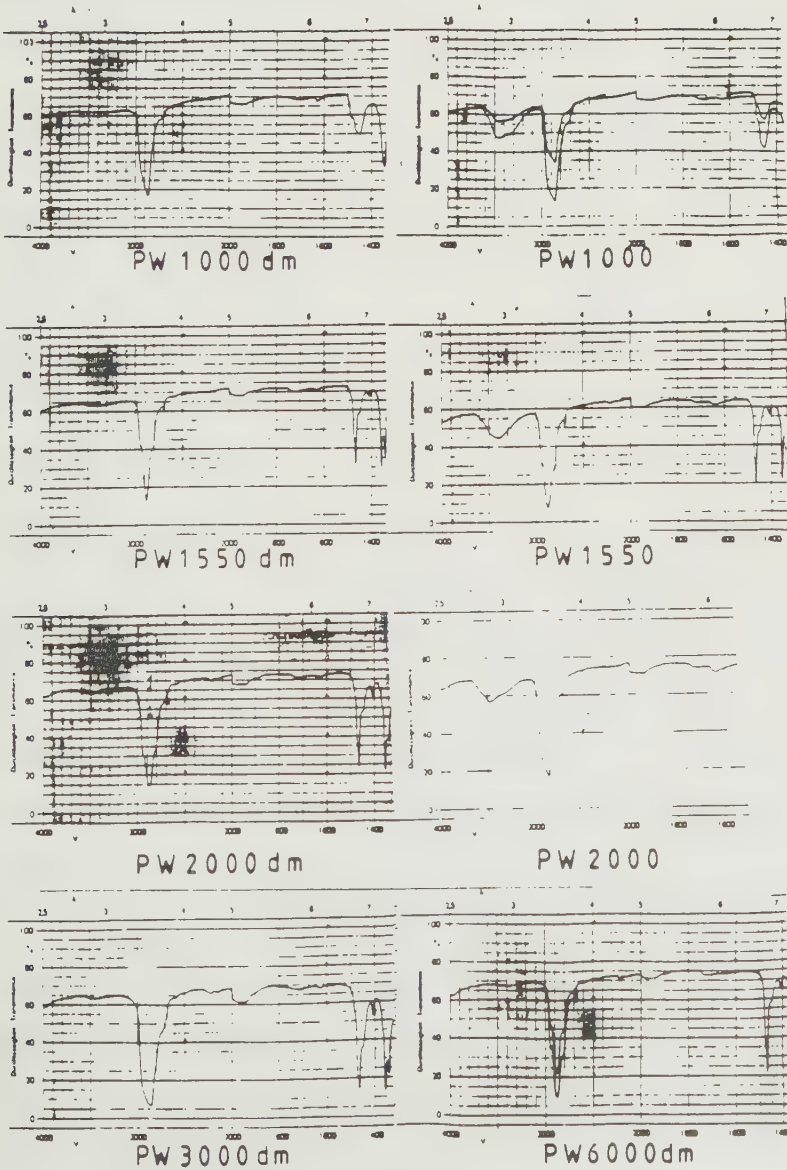
IR-Spektroskopisch konnte das Verschwinden der OH-Bande bei 3300-3400 Wellenzahlen als Kriterium verwendet werden. Allerdings lag die Nachweisgrenze dieser Methode nicht sehr hoch. Eine quantitative Bestimmung der Umsetzung war daher erst nach der Bildung des Pyridiniumsalzes möglich (siehe dort).

Dieselbe Einschränkung galt für die Beobachtung der chemischen Verschiebung im Protonenresonanzspektrum. Hier konnte ein Verschwinden der Protonensignale der äußersten Methylengruppe (ca. 4.2 ppm in CDCl_3) als zusätzliches Kriterium verwendet werden. Die chemischen Verschiebungen der Edukte und Produkte sind weiter unten in Tab. 11 und 12 zusammengefaßt.

^{13}C -Kernresonanz-Spektroskopie wurde an den Dimesylaten nicht durchgeführt, da eine quantitative Auswertung wegen des Kern-Overhauser-Effektes nicht möglich war und Meßprogramme mit Heteronuclearer Entkopplung unter Vermeidung des Kern-Overhauser-Effektes zu zeitaufwendig und als Routinemethode zur Überprüfung des Reaktionsumsatzes daher ungeeignet waren.

Zur Veranschaulichung werden die IR-Spektren der eben beschriebenen Umsetzungen dargestellt (siehe Abb. 24).

Abb. 24 IR-Spektren der Polyethylenglykol- dimesylester und der Edukte;



War die Überprüfung des Umsatzgrades zufriedenstellend (IR-spektroskop.) und das erhaltene Reaktionsprodukt im Hochvakuum getrocknet worden (siehe Tab. 5), war der erste Reaktionsschritt abgeschlossen; das so präparierte Produkt konnte für die Quaternierung eingesetzt werden.

In den folgenden Unterpunkten (9) bis 13)) kann nun die Synthese der α,ω -polyethylenglykol-bispyridiniummesylate behandelt werden, wobei die Reinigung der Lösungsmittel in Punkt 3) bereits besprochen worden ist:

9) die Wahl des Lösungsmittels für die Quaternierung

Der Katalog der Lösungsmittels für die Quaternierung umfaßt Nitromethan, Ethanol, Dimethylformamid, Acetonitril, THF und Dimethylsulfoxid (DMSO). Diese Lösungsmittel stellen gute Solvationseigenschaften für die Bildung des Übergangszustandes und des Folgeproduktes zur Verfügung.

Die besten Ergebnisse bzgl. Produktverfärbungen und Reaktionsgeschwindigkeit wurden mit Nitromethan erzielt. Leider ist die Absolutierung von CH_3NO_2 nicht ganz ungefährlich.

Wahlweise wurde deshalb DMSO verwendet. Dessen Abtrennung bereitete beim Trocknen und Extrahieren jedoch Schwierigkeiten. Die anderen Lösungsmittel zeigen schwächere Solvationseigenschaften, und sollten deshalb langsamer reagieren.

Ein brauchbarer Kompromiss stellte der völlige Verzicht auf die genannten Lösungsmittel und der Ersatz durch Pyridin als Reagens und Lösungsmittel dar. Bei Verwendung von Pyridin mußten jedoch längere Reaktionszeiten und stärkere Produktverfärbungen beobachtet werden.

10) Durchführung der Quaternierung

Das Edukt - Polyethylenglykol-bis-mesylat - wurde gewogen so eingesetzt, wie es nach der Hochvakuumtrocknung (siehe Synthese der Mesylates) anfiel. Die Mengen wurden nach Vorschrift aus dem Organikum im Massenverhältnis Amin zu Quaternierungsreagens von zwei zu eins gewählt, wobei bei höheren Molmassen kleinere Aminmengen ebenfalls auszureichen schienen. (Beispiele einiger Ansätze siehe Tab. 6).

Alle Operationen wurden unter Schutzgas in einer geschlossenen Apparatur ausgeführt, wie es schon bei der Mesylierungsreaktion üblich war.

Die Reaktionstemperatur wurde unterhalb 85°C gehalten, da darüber verstärkt Eliminierung am Produkt einsetzte (siehe Pkt. 13)).

11) die Verfolgung des Umsetzungsgrades der Quaternierung

Der Reaktionsumsatz wurde mit Hilfe der Protonenkernresonanz überwacht: Dazu wurde eine Probe entnommen, im Hochvakuum bei 60-70°C getrocknet und ein Spektrum in CDCl_3 aufgenommen.

Die Abnahme der Resonanz des Mesylesters bei 2.9 - 3.0 ppm und parallel dazu, die Zunahme der Resonanz des Mesylatanions bei 2.6 - 2.7 ppm zeigte den Reaktionsfortschritt an (Charakteristisch ist auch die Verschiebung der endständigen Methylenprotonen).

Die Umsetzung ließ sich somit (halb)quantitativ verfolgen. Planimetrieren der Signale sollte bei Reaktionsende einen Umsatz > 95 % ergeben. Bei höheren Molmassen (> 2000) war die Auswertung wegen Überlagerung durch Seitenspinnerbanden und ^{13}C -Satelliten nur erschwert möglich.

Als Beispiel für die Verfolgung der Umsetzung mit NMR ist die Reaktion in Nitromethan auf der folgenden Abb. 25 aufgeführt.

12) Beispiele für Ansätze und Reaktionszeiten der Quaternierung

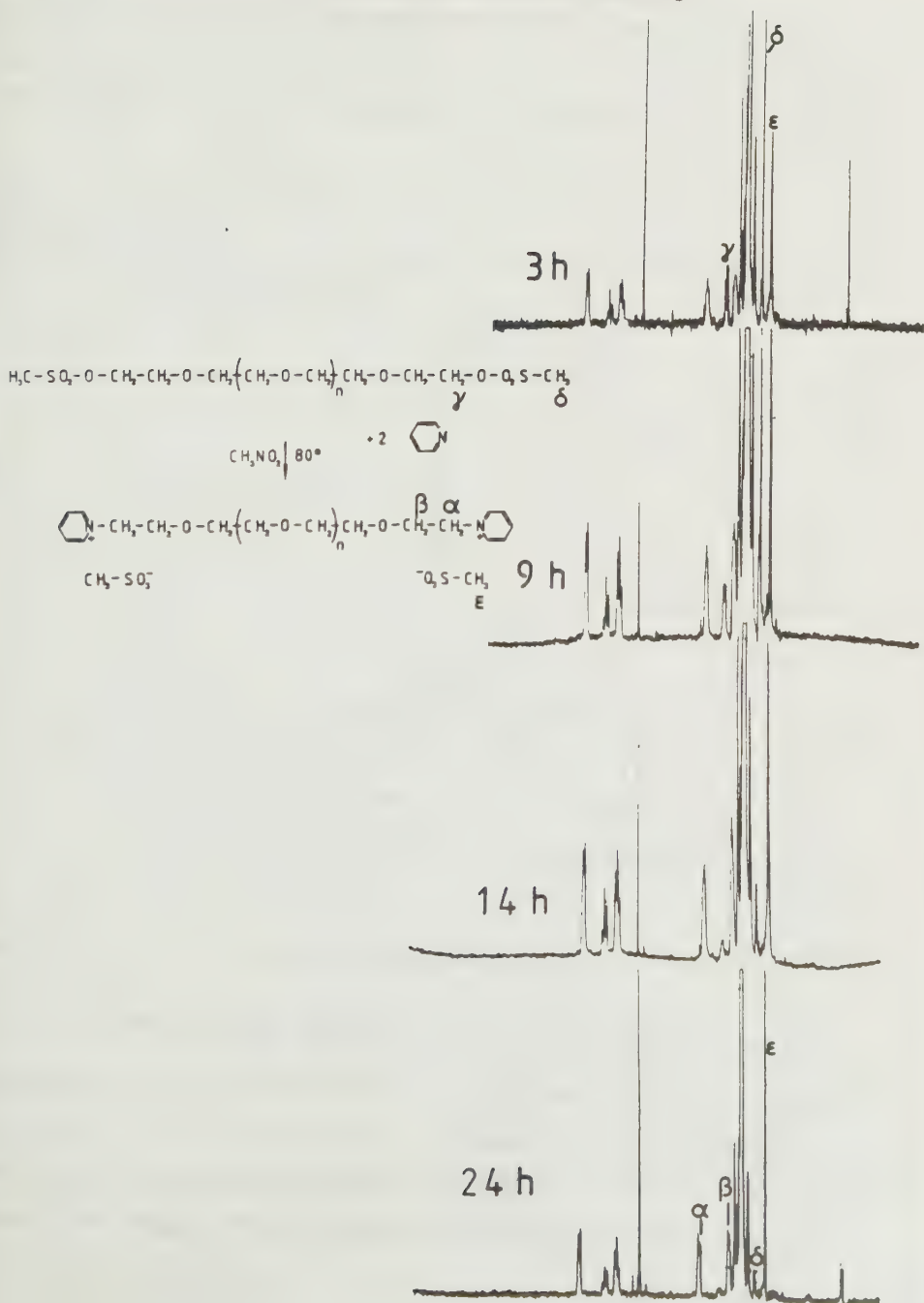
Exemplarisch sind einige Mengenangaben und Reaktionszeiten in Tab. 7 zusammengefaßt:

Tab. 7: Molmassenverhältnisse und Mengenangaben

	Molmassen der Polyethylenglykole			
	1000	2000	3000	6000
Mesylat (mmol)	42.2	87.2	88.1	93.5
Pyridin (mmol)	312.7	1205.8	629	1000
DMSO (ml)	122	208	394	----
Rkts.- ztn.(h)	90	186	443	383

Die Reaktionsgeschwindigkeit in reinem Pyridin scheint etwas höher zu liegen wie mit DMSO als Lösungsmittel (siehe PW 6000). Die Reaktionszeiten für die Quaternierung in Nitromethan deuten auf eine wesentlich höhere Geschwindigkeit der Umsetzung hin. Sie sind in dieser Tabelle allerdings nicht angegeben, sondern im Diagramm für die Verfolgung des Reaktionsumsatzes mittels NMR aufgeführt.

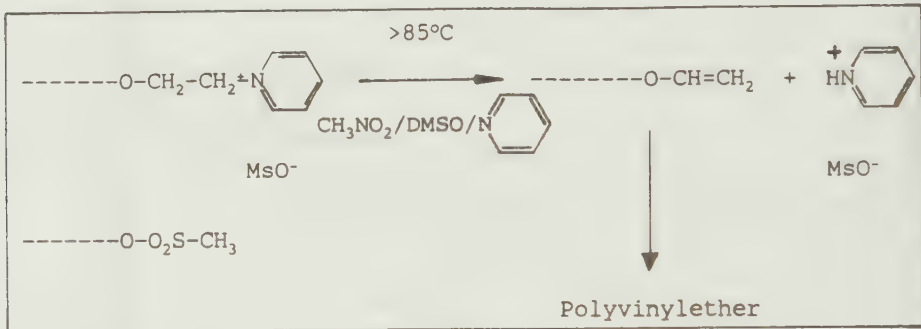
Abb. 25: Quaternierung, NMR-spektroskopisch verfolgt



13. Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Quaternierung

Die Eliminierung muß unbedingt unterdrückt werden:

Sie führte zur Verfärbung der Produkte, und zu Vinyletherderivaten.



Vinylether polymerisieren bevorzugt bei saurer oder radikalischer Katalyse.

Aufarbeitung

War der Umsatz laut NMR zufriedenstellend, wurde gekühlt und das Lösungsmittel und/bzw. Pyridin abgezogen. Anschließend trocknete man über Nacht bei 10^{-4} Torr und 65°C .

Das so erhaltene Rohprodukt wurde extrahiert.

E) Reinigungsmethoden

1. Kontinuierliche Flüssig - Extraktion

Das quarternierte Produkt enthielt evtl. (komplexiertes) PyHCl und $\text{PyHCH}_3\text{SO}_3$ neben unbekannten Nebenprodukten.

Pyridin und die genannten Säuren besitzen eine geringe, aber endliche Löslichkeit in (trockenem) Ether, während die Poly-

glykole und deren Derivate in Ether unlöslich sind.

Zur Reinigung bot sich deshalb eine Extraktionsmethode an, die nach Möglichkeit kontinuierlich verlaufen sollte. Eine solche Methode ist nicht unproblematisch, weil die Reaktionsprodukte z. T. gute Emulgatoren sind, und eine Emulsionsbildung die Extraktion unmöglich machte.

Eine Lösung des Problems wurde mit einer kontinuierlichen Flüssigextraktion gefunden.

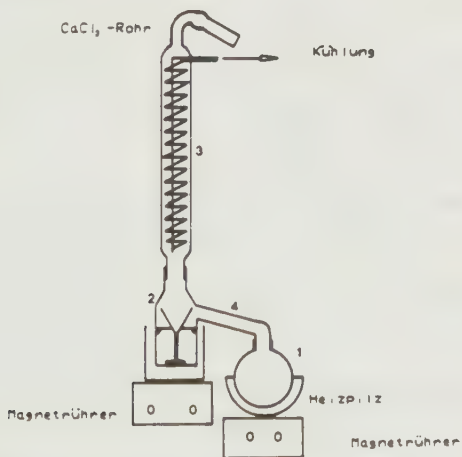


Abb. 26: kontinuierliche Flüssig-Extraktionsapparatur

Der Schmelzpunkt der Polyglykole wurde zwar bei der Temperatur des siedenden Ethers noch nicht erreicht; das Polymere quoll jedoch im Lösungsmittel so stark auf, daß es eine quasiflüssige Phase bildete.

Bei höheren Molmassen des Polymeren mußte man aber wässrige Lösungen der Polyglykole herstellen, da ab Molmasse 2000 keine genügende Quellung stattfand. In diesem Fall verlief die Extraktion nicht mehr so glatt, die wässrige Phase schien einen höheren Anteil an Verunreinigungen zurückzuhalten.

Eine zweite Möglichkeit bildete die Fest-Flüssig-Extraktion mit dem (feinvermahlenden) Polymeren als fester Phase. Um die Reinigung zu optimieren, mußte bei abklingender Extraktionsrate neu aufgeschmolzen und wieder vermahlen werden.

Um die Gleichgewichtseinstellung bzw. die Extraktionsrate zu optimieren, wurde schließlich folgende Apparatur als günstige Lösung entwickelt.

Sie bestand aus vier Teilen (siehe Abb. 26):

- 1) **der Vorlage:** hier wurden die Verunreinigungen gesammelt und der Ether zum Sieden gebracht, wobei ein Zusatz von Natrium für trockene Bedingungen sorgte.
- 2) **der Extraktionsteil:** hier befand sich die Polymerphase, auf die kontinuierlich frisch kondensierter Ether auftropfte. Damit der warme Ether nicht zu ungesättigt durch den Überlauf in die Vorlage abfließen konnte, wurde die Polymerphase heftig gerührt. Zusätzlich wurde der kondensierte Ether über einen Trichter mit langem Hals bis fast an den Boden des Extraktionszylinders geführt. Somit wurde gewährleistet, daß immer frischer Ether mit dem Extraktionsgut in Berührung kam. Um die Löslichkeit der Verunreinigungen zu erhöhen, konnte der Extraktionsteil mit einem Wasserbad knapp unter der Siedetemperatur des Ethers gehalten werden.
- 3) **dem üblichen Rückflußkühler,** der für die Kondensation des Ethers sorgte. Zum Feuchtigkeitsausschluß diente das aufgesetzte CaCl_2 - Rohr.
- 4) **dem Überlauf:** hier konnte der mit Verunreinigung gesättigte Ether in die Vorlage zurückfließen, wo die unflüchtigen Anteile verblieben und durch das Natrium teilweise zersetzt wurden.

Die Vorlage wurde mehrfach gewechselt um das Abklingen des Extraktionsvorganges feststellen zu können. (Schwarze und braune Ausfällungen in der Vorlage zeigten die extrahierten Verunreinigungen an).

Das Ende des Extraktionsvorganges war bei hohen Molmassen daran erkennbar, daß die Polymerphase über eine gelartige Zwischenstufe schließlich fest wurde. Dann wurde unterbrochen, das Extraktionsgut (hygroskopisch) unter Ether zermörsert und anschließend im Hochvakuum in der Schmelze getrocknet.

Die durch Quellung in Ether verflüssigten Polymerphasen wurden bei Extraktionsende gekühlt bis sie ebenfalls erstarrten. Dann wurde unter Kühlung zermörsert und im Hochvakuum getrocknet, bis sich nach einem Tag stehenlassen unter Schutzgas kein Ethergeruch mehr entwickelt hatte.

Die so gereinigten Produkte wurden UV-spektroskopisch auf den Umsetzungsgrad hin untersucht (siehe F) 7.).

In dieser Form wurden sie auch zur Ionenaustauschchromatographie eingesetzt.

2. Ionenaustauschchromatographische Reinigung der Polyethylenglykol-bispyridiniummesylate

Bei der Synthese des bisquartären Pyridiniumpolymeren fielen Gemische aus nicht-, einfach- und zweifachumgesetzten Produkt neben weiteren Verunreinigungen an.

Zur Darstellung sauberer Modellsysteme war es wünschenswert, einfachumgesetzte Anteile vollständig abzutrennen, da diese Verunreinigungen ideale "tail"-Systeme darstellen, und bei den Untersuchungen zur Kolloidstabilisierung den Unterschied zwischen reinem "loop"- und "tail"-Verhalten verwischen konnten.

Da das bisquaterne Polymer als zweifachgeladenes Kation anzusehen ist, sollte die Selektivität der Bindung an einem stark sauren Kationenaustauscher größer sein, als die des einfachumgesetzten Polymeren. Wegen der relativ hohen Molmassen sollte der Unterschied allerdings nicht so groß sein, wie bei kleinen ein- oder zweiwertigen Ionen.

Das Prinzip dieser Trennung besteht darin, daß die Pyridiniumladungen als austauschfähige Kationen an einen geeigneten Kationenaustauscher gebunden (zur Abtrennung von nichtionischen Polymeren) und dann mit verdünnter BaCl_2 -Lösung selektiv eluiert werden.

Ein Problem stellt daher die Entfernung von Fremdionen dar, welche in die Austauschreaktion mit eingeführt werden.

2.1. Prinzipielle Durchführung

Reaktionsgleichungen

1) Regenerieren bzw. erstes Vorbereiten der Austauschersäule

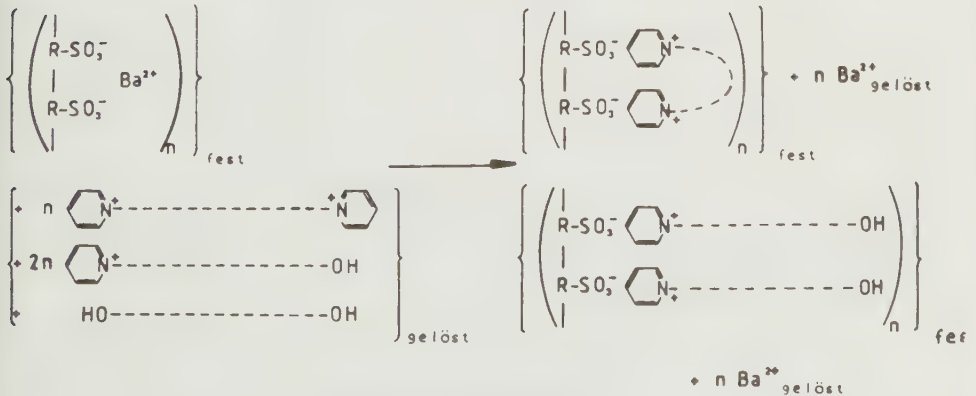


Kationenaustauscher
mit M^+ beladen

Kationenaustauscher
mit Ba^{2+} beladen

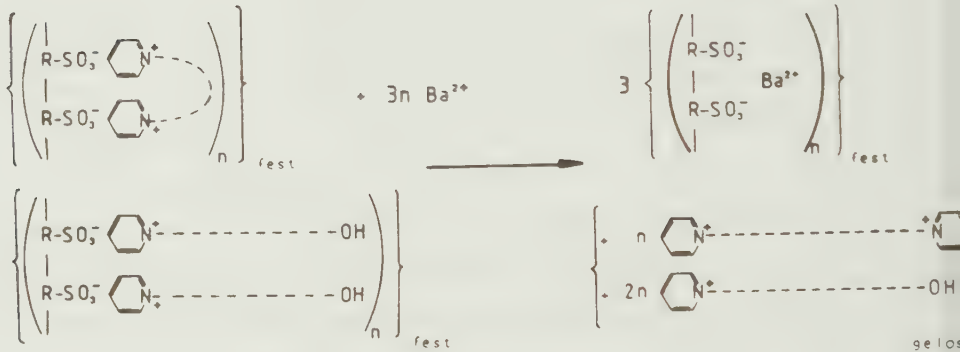
2) Auswaschen der Säule bis zur Ba^{2+} -Freiheit

3) Belegen mit Kationen des Reaktionsproduktes



Kationenaustauscher
mit polymeren Kationen beladen

- 4) Auswaschen bis zur Ba^{2+} -Freiheit, dabei wird auch das nicht-umgesetzte Polyglykol entfernt.
- 5) Selektiver Kationenrücktausch (= Ionenaustauschchromatographie)



6) = 1)

Die Anionen sind in diesem Gleichungssystem nicht angeführt; im Verlauf der Austauschreaktionen 3) und 5) wurden die Mesylate in die Chloride übergeführt.

2.2. Versuchsparameter

1) Regenerieren bzw. erstes Vorbereiten

mit 0.5 m $BaCl_2$ -Lösung wurde der Austauscher von restlichem Polymer aus dem vorhergehenden Chromatographiezyklus befreit, bzw. gegen Na^+ beim ersten Belegen ausgetauscht.

Zum Entfernen des Polymers genügten meist 20 l Lösung, zum Verdrängen von Na^+ wesentlich geringere Mengen (das Säulenvolumen lag bei ca. 340 bzw. 460 ml). Um den Ablösevorgang des Polymeren zu beschleunigen, wurde die Säule dabei auf 50°C erwärmt.

Die Abwesenheit von Polyethylenglykolen wurde mit Kalignost nachgewiesen (Nachweisführung am Ende des Kapitels).

2) Auswaschen bis zur Ba^{2+} -Freiheit

Die BaCl_2 -haltige Säule wurde mit deionisiertem Wasser elektrolytfrei gewaschen, wobei die Leitfähigkeit der austretenden Flüssigkeit ein konstantes Minimum aufweisen mußte. (Meßvorrichtung siehe Ende des Kapitels).

Der elektrolyt freigewaschene Austauscher lag nun in der Bariumform vor.

3) Beladen der Säule mit Kationen des Reaktionsproduktes

ca. 20 mmol*) der flüssigextrahierten Verbindung wurden als 50 %-ige wässrige Lösung entgast und auf die Säule aufgegeben.

Soweit die Lösungen viskos waren, wurden sie mit Druck aufgepreßt. Die mittlere Kontaktzeit des Reaktionsproduktes mit der Säulenfüllung betrug 30 bis 45 min.

4) Auswaschen bis zur Ba^{2+} - und PEG-Freiheit

Um beim Auswaschen eine Verdünnung des überstehenden Reaktionsproduktes zu vermeiden, wurde vor Beginn des Waschens

*) : Die Menge wurde berechnet unter der Annahme einer quantitativen Umsetzung in das bis-Kation und 100% Reinheit. Die tatsächliche Menge an kationenaktiver Substanz war daher sicher geringer.

der Flüssigkeitsspiegel in der Säule bis knapp über die Oberfläche des Austauschers abgesenkt. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser nachgespült, bis im Eluat der Nachweis auf Polyethylenglykol mit Kalignost negativ war. In der Regel waren dazu bis zu 40 l Wasser nötig.

Da das nichtumgesetzte Polyglykol keine kationische Funktion besitzt, sollte es neben anderen, nichtkationischen wasserlöslichen Verunreinigungen die Austauschersäule glatt durchlaufen, ohne zurückgehalten zu werden. Dennoch schienen polymeradsorptive Eigenschaften wirksam zu werden. Der Auswaschvorgang wurde daher sehr langwierig.

Um fester haftende, schwerer wasserlösliche Verunreinigungen zu entfernen, wurde deshalb auch noch mit zwei bis drei Litern Aceton oder Methylenchlorid gespült, bis der PEG-Test negativ war. Anschließend wurde wieder auf Wasser "umgestellt".

5) Chromatographische Elution der Polymerkationen

Als chromatographisches Trennreagens wurde eine 0.005 m bzw. 0.0025 m BaCl_2 -Lösung verwendet, da in Vorversuchen damit die schärfsten Trennungen erzielt wurden.

Die aus der Säule austretende Lösung wurde in einer Durchflußküvette durch den Strahlengang eines UV-Gerätes geführt, dessen Detektor mit einem Schreiber synchron gekoppelt war und auf eine konstante Wellenlänge von 259.4 nm eingestellt worden war (siehe Chromatogrammbeispiele).

Bei Abwesenheit von Pyridiniumhydrogenkationen in der eingesetzten Polyglykolverbindung konnte man zwei Fraktionen im

Chromatogramm beobachten, die mit zunehmenden Molmassen weniger gut getrennt wurden. (PW 3000 bpm/c zeigte nur noch eine einzige Fraktion).

Die Chromatographie wurde abgebrochen, wenn die Extinction auf 5 % des Fraktionsmaximums abgesunken war. In der Regel erfolgte dies nach Passieren von ca. 5 l Eluens.

Die erste Fraktion wurde als das einfach umgesetzte Quater-salz interpretiert, die zweite Fraktion sollte die gewünschte Verbindung darstellen. Sie wurde abgetrennt, nachdem die Extinction der ersten Fraktion am aufgenommenen Chromatogramm auf Null extrapoliert worden war.

Eine dritte Fraktion im Chromatogramm zeigte ein Extinctionsmaximum bei 255.5 nm und konnte als PyHCl identifiziert werden (NMR, Pyridingeruch bei Zugabe von NaOH).

Es erscheint widersprüchlich, daß das mit Abstand kleinste, noch dazu einwertige Kation als letzte Fraktion im Eluat auftrat. Aufgrund einer reinen Kationenaustauschselektivität hätte es als erstes aus der Säule austreten müssen. Man muß aber berücksichtigen, daß es sich hier um einen speziell porösen Ionenaustauscher handelte. Polymerkationen können umso weniger in die Poren eindringen, je größer die Molmasse und je sperriger ihre Molekülgestalt ist. Die kleinen unsubstituierten Pyridiniumkationen können dagegen auch Austauschpositionen im Innern enger Kanäle belegen; das bedeutet, daß sie einen sehr viel längeren Weg zurückzulegen haben, sie zeigen daher eine viel größere Retentionszeit. Diese Kombination von Ionenaustauscher und Porogel-Chromatographie ist sehr wichtig für das beobachtete Verhalten.

Die erhaltenen Eluate waren wegen der ungünstigen Rücktauschverhältnisse am Ionenaustauscher mit Ba^{2+} -Ionen verunreinigt. Ba^{2+} -Ionen können mit Polyethylenglykolen in intensive Wechselwirkung treten und diese partiell komplexieren⁵⁹⁻⁶³). Dadurch könnte eine zusätzliche Verschmierung der Chromatogramme bedingt worden sein. Für die späteren Ionenaustauschversuche mit den Polymerkationen war es aber wichtig, konkurrierende andere Kationen aus dem System soweit wie möglich fern zu halten. Dies war mit Ba^{2+} nach Überführung in $BaSO_4$ am einfachsten möglich.

2.3. Fallbeispiele einiger Chromatogramme

1) Trennung von PW 1000 bpm

In der Abb. 27 sind zwei Fraktionen erkennbar, wobei die erste Fraktion deutlich kleiner ist als die zweite, was den NMR-spektroskopischen Beobachtungen entsprach (vgl. die Verfolgung des Reaktionsumsatzes der Quaternierung).

Der Sprung im Chromatogramm ist auf eine zeitliche Unterbrechung zurückzuführen, da eine Chromatographie je nach Durchflußgeschwindigkeit bis zu 24 Stunden benötigte.

2) Trennung von PW 1550 bpt

In Vorversuchen (Abb. 28) wurden auch die Tosylate der Pyridiniumsalze untersucht; diese Verbindungen wurden in analoger Reaktionssequenz zu den Mesylaten dargestellt. Hier zeigte sich die Schwierigkeit der Abtrennung nicht umgesetzten Tosylchlorids, das zu wenig flüchtig für die Entfernung im Hochvakuum war. Tosylchlorid kann außerdem mit Pyridin ein Salz bilden, daß im Chromatogramm in

erhöhter Konzentration auftritt. Bei der dritten (ausgeprägten) Fraktion handelte es sich, wie bereits ausgeführt um PyHCl .



Abb. 27: Trennung von PW 1000 bpm



Abb. 28: Trennung von PW 1550 bpt



Abb. 29: Trennung von PW 2000 bpm

3) Trennung von PW 2000 bpm

Ein Beispiel ist dafür in Abb. 29 dargestellt. Hier zeigte sich bereits eine geringe Trennschärfe. Die dem Chromatogramm anhaftende Welligkeit der Hüllkurve kann wieder mit dem gelochromatographischen Effekt erklärt werden. Die gewünschte Fraktionierung nach den unterschiedlich geladenen Kationen wurde offensichtlich mit steigender Molmasse zunehmend durch eine konkurrierende Separation nach diskreten Kettenlängen gestört.

2.4. Anlage für die Ionenaustauschchromatographie

Die Anlage umfaßt folgende Komponenten, deren Auslegung schrittweise entwickelt worden war:

- 1) Ein Behälter zur Einspeisung der Elutionslösungen für die Ionenaustauschersäule, der wechselweise zum Entgasen der Lösungen evakuiert, oder unter einen Überdruck von 1.3 bar Stickstoffatmosphäre gesetzt werden konnte.
- 2) die thermostatisierbare Säule, die über einen Umwälzthermostaten auf konstanter Temperatur (25°C) gehalten wurde;
- 3) einem Pumpensystem aus zwei getrennt steuerbaren Pumpen zur Dosierung der Laufmittelmengen durch die Säule und der Abtrennung eines Anteils zum UV-Gerät, da eine Zersetzung der Pyridiniumfunktion im UV-Licht zu befürchten war. Statt der Dosierung der zwei Flüssigkeitsströme durch Pumpen, konnte auch die Verzweigung durch eine Injektionskanüle mit regulierbaren Schlauchklemmen verwendet werden. Allerdings mußte dann streng auf erschütterungsfreies Arbeiten geachtet

werden.

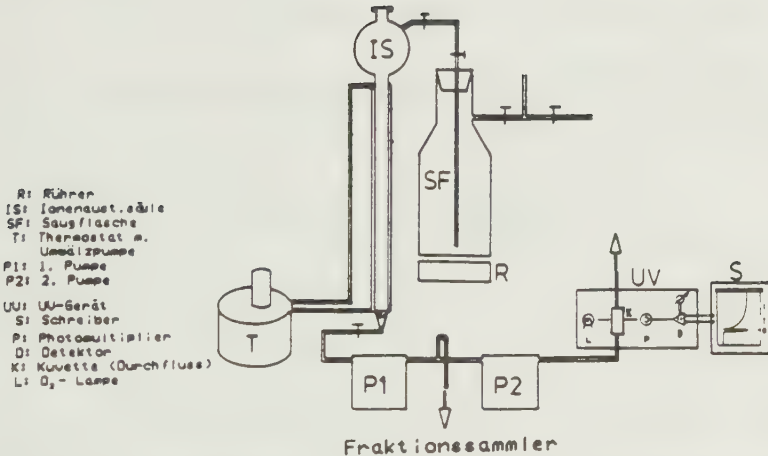


Abb. 30a: verwendete Apparatur für die Ionenaustauschchromatographie, Elutionsmittelreservoir (Saugflasche), Säule, Thermostat, Pumpen und UV-Gerät mit Schreiber

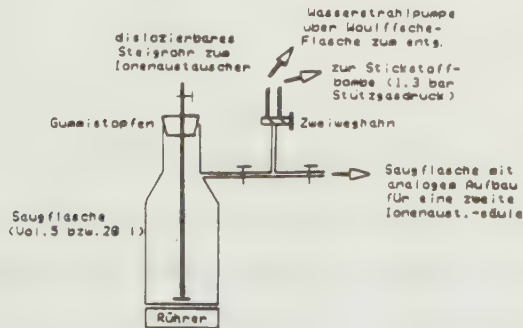


Abb. 30b: verwendetes Elutionsmittelreservoirsystem mit Peripherie zur Konditionierung der Elutionslösungen (Entgasen, Aufpressen von Überdruck)

4) das UV-Gerät mit einer Zuführung (incl. Lichtfalle) zur

Durchflußküvette, die eine Schichttiefe entweder von 0.2 oder 0.5 mm besaß.

5) der synchron an das UV-Gerät gekoppelte Schreiber.

2.5. Verwendete Säulenkonstruktion

Die Säule bestand aus einem 750 mm langen Glasrohr mit einem Innendurchmesser mit 24 bzw. 28 mm.

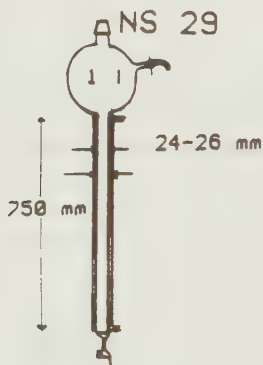


Abb. 31: verwendete Säulenkonstruktion

Zur Thermostatisierung war das Rohr für die Austauscherausfüllung in einen zweiten Glasmantel mit Zuleitungen zum Thermostaten eingeschmolzen.

Am oberen Ende war ein 1 l Rundkolben mit Durchgangshahn zu dem Lösungsmittelvorratsbehälter angesetzt.

Der Auslauf mit einer Glaswollefüllung war kontinuierlich auf einen Durchmesser von 2 mm mit angesetzter Olive verengt.

Der Abschluß durch einen Dosierhahn wurde bei späteren Konstruktionen wegen zu starker Turbulenzquellen, die die Elutionsfron-

ten verwischen konnten, fortgelassen.

2.6. Verwendetes Säulenmaterial

Es kam nur ein einziger Ionenaustauschertyp zum Einsatz. Seine Typenbezeichnung, Lewatit SP 1080 steht für einen stark sauren, d.h. am Polystyrolgerüst Sulfonsäuregruppen tragenden Austauscher.

Bei der Herstellung dieses Typs wird mit Divinylbenzol derart vernetzt, sodaß ein sogenannter "makroporöser" Typ entsteht. Laut Nomenklaturübereinkommen (IUPAC) bedeutet der Terminus "makroporös" eine Mindestporenweite der Polystyrolmatrix von 50 nm. Diese Angabe mußte nach eigenen Beobachtungen für das verwendete System angezweifelt werden, da - wie oben erwähnt - ein gelchromatographischer Effekt an Verbindungen mit einer Konturlänge < 20 nm (PW 2000) beobachtet wurde.

Die Füllhöhe der Säule betrug ca. 600 mm bzw. lag zwischen 270 und 370 ml, je nach Innendurchmesser.

Die Austauschkapazität war mit 1.8 mval/ml angegeben worden, was nicht für alle erworbenen Chargen bestätigt werden konnte. Eigene potentiometrische Bestimmungen ergaben in einem Fall 1.9 mval/g Trockengewicht, eine Angabe, die den Herstellerspezifikationen angenähert entsprach. Im zweiten Fall wurde eine Austauschkapazität von 4.2 mval/g Trockengewicht gefunden; dieses Austauschermaterial wurde genauso verwendet und zeigte keine auffallenden Abweichungen.

2.7. Förder- und Durchflußvorrichtungen in der verwendeten Apparatur

Schlauchmaterial: für eine möglichst verschleißfreie Belastung des Schlauches wurde Silicongummi, frei von Weichmachern, mit einem Durchmesser von 2 oder 4 mm eingesetzt.

Schlauchpumpen: Es bestand die Möglichkeit Förderraten zwischen 150 und 1500 ml/h bei 2 mm Schlauchdurchmesser stufenlos einzuregulieren. (Typenbezeichnung, Eyela microtubepump MP3, Tokyo Rikakikai Co., Ltd.).

Durchflußküvetten: zur Gewährleistung einer verlustfreien Durchstrahlung der Küvetten wurde Quarzglas in sogenannter Suprasilqualität, d.h. frei von organischen Verunreinigungen verwendet, um ohne störende Absorptionen im Ultravioletten arbeiten zu können.

2.8. Einstellungen des UV-Gerätes

Verwendung fand ein Uvikon 810 (Hersteller Kontron).

Für die Messung bei konstanter Wellenlänge wurden folgende Parameter bei jeder Chromatographie konstant gehalten:

- a) eine feste Wellenlänge von 259.4 nm;
- b) ein Meßbereich von 0 bis 1.000 Extinctionen bei Schichttiefen von 0.2 mm und Extinctionen von 0 bis 2.200 bei 0.5 mm Schichttiefe. Bei der größeren Schichttiefe mußte beachtet

werden, daß die Linearität des Lambert-Beer'schen Gesetzes bzgl. der Konzentrations-Extinctionsbeziehung nicht gewährleistet war und im Extinctionsbereich > 1.6 die Chromatogramme gestaucht wurden.

- c) ein Schreibervorschub von 0.2 cm/min;
- d) eine Zeitkonstante von 0.2 sec⁻¹;
- e) ein Nullabgleich, der mit einer wassergefüllten Referenzkuvette oder gegen Luft bei 259.4 nm (mit dem Gerätebefehl "auto zero") erfolgte.

2.9. Weitere Randbedingungen zur Durchführung d. Chromatographie

Die Lösungen wurden vor dem Durchfluß entgast, (v.a. von CO₂ befreit) und mit Stickstoff belüftet, um bei Freiwerden von Reaktionswärme in der Säule die Gasblasenentwicklung so gering wie möglich zu halten. Das verwendete Wasser hatte eine Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-6}$ Siemens, was laufend überprüft wurde. Während der Chromatographie wurde die Temperatur auf $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Zur Beschleunigung der Abtrennung restlichen quarteren Polyglykols mit BaCl₂-Lösung wurde die Säule auf 50°C erwärmt. Das Austauschermaterial wurde im Zyklus gefahren und erst nach 10 bis 15 Zyklen verworfen.

2.9.1. Durchflußraten

Es wurden Durchflußraten von 2 bis 10 ml/min eingehalten, wobei die Trennschärfe bei langsameren Durchflußraten v.a. durch den

gelchromatographischen Effekt gestört wurde.

2.9.2. Fraktionssammlung und Detektion

Wie aus der Abbildung der Ionenaustauschchromatographieanlage zu erkennen ist (Abb. 30), wurde die Pumpe P1 eingesetzt, um die Durchflußrate der Säule zu kontrollieren. P2 bestimmt den Anteil, der durch die Durchflusssküvette läuft. Da die erste Fraktion verworfen werden kann, wurde sie auch vollständig durch die Durchflußküvette geleitet. Von der zweiten Fraktion wurde dann der Hauptteil gesammelt und nur 10 bis 20 % des die Säule verlassenden Volumens detektiert. Da die isolierten Substanzen möglicherweise lichtempfindlich sind, wurde grelle Sonneneinstrahlung durch Verdunkeln vermieden.

2.9.3. Nachweise zum Zustand des Eluates

2.9.3.1. Polyglykolnachweise

1) Nachweis mit Kalignost/ BaCl_2 -Lösung⁵⁷⁾:

Polyglykol kann mit Kalignost/ BaCl_2 -Lösung nachgewiesen werden; es bildet einen farblosen Niederschlag. Folgende Konzentrationen der Reagentien wurden benutzt:

10 ml 0.3 %-ige Kalignostlösung (membranfiltriert und in Polyethylenflaschen aufbewahrt) wurde mit 2 ml BaCl_2 -Lösung versetzt, 10 ml der die Säule verlassenden Lösung zugegeben und 10 bis 15 min bei 60° bis 80°C erwärmt. Beim Ausbleiben von Trübungen wurde der Nachweis als negativ angesehen. Eine halbquantitative Bestimmung war photometrisch, bei

Umwandlung des Wellenlängenspektrums in die erste Ableitung möglich. 1. und 2. Minimum (262 u. 270 nm) nahmen mit zunehmenden Polyglykolgehalt ab, da im betrachteten Wellenlängenbereich die Tetraphenylboratabsorption durch Bildung des Niederschlages mit Polyethylenglykol der Lösung entzogen wurde.

Man konnte also an der Änderung der Intensität des 1. und 2. Minimums abschätzen, inwieweit der Polyethylenglykolgehalt mit zunehmendem Volumen des die Säule durchspülten Wassers abgenommen hatte. Wurde die Intensität des 1. oder 2. Minimums gegen dieses Volumen aufgetragen, ergab sich eine asymptotische, einem Grenzwert sich nähernde Kurvenform.

War kein Polyglykol mehr zugegen, erhielt man bei Einhaltung obiger Rezeptur einen reproduzierbar, maximalen Schreiber-ausschlag des 1. und 2. Minimums. Die folgende Abbildung gibt das 1.Ableitungsspektrum mit einer Angabe der UV-Geräteparameter wieder. Sie bedeuten im Einzelnen:

- a) einen Schreibervollauschlag von 30 % Transmission (rec scale, siehe Abb. 32),
- b) eine Nullpunktsunterdrückung von 50 % (zero supp),
- c) eine Zeitkonstante von 0.2 1/sec (time const),
- d) eine Skalendehnung (Abszisse) von 20 nm/cm (chart exp),
- e) eine Stützweite der diskreten Rechenschritte für die Bildung der ersten Ableitung von 1.0 nm; d.h. nach je einem Nanometer wurde der Differenzenquotient im Rechner des UV-Gerätes gebildet, der der Steigung des Ableitungsspektrums und damit dem Grad des Schreiber-ausschlages ent-

spricht;

- f) eine Meßgeschwindigkeit von 10 nm/min (scan speed),
- g) ein Meßbereich von 200 bis 300 nm (lambda scan),
- h) ein Nullpunktsabgleich auf 100 % Transmission bei der diskreten Wellenlänge von 300 nm (auto zero),
- i) keine Abspeicherung der Basislinie, d.h. kein Korrekturabzug durch Eigenabsorption der Küvette und des Lösungsmittels (baseline off);

Die weiteren Angaben beziehen sich auf die Art der Probe und die verwendete Schichtdicke der Küvette.

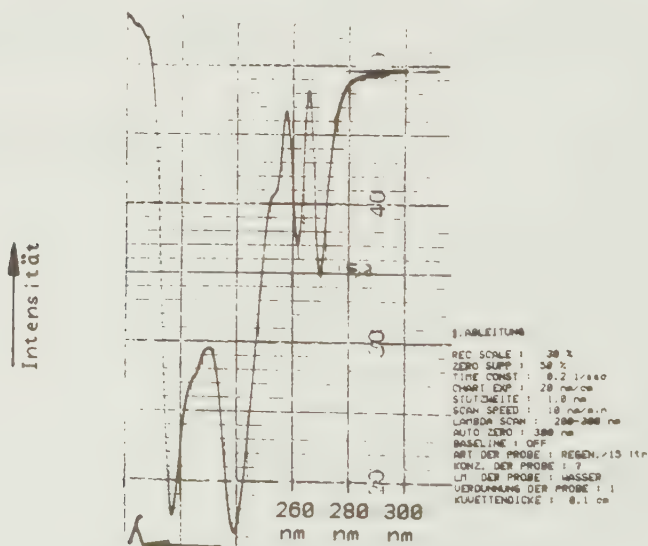


Abb. 32: 1. Ableitung des UV-Spektrums der Kalignost-Nachweisreaktion

2) Nachweis mit dem modifizierten Dragendorff-Reagens:

Das Reagens wurde nach der in der Literatur wiedergegebenen Rezeptur dargestellt ⁵⁸⁾.

der positive Nachweis gab sich durch die Ausbildung eines

kräftig orangegelben Niederschlag zu erkennen. Durch den Einfluß der Pyridiniumgruppen schien sich eine Farbveränderung im Vergleich zum freien Polyglykol nach Braun zu ergeben.

Der Nachweis wurde in späteren Versuchreihen seltener verwendet, da ein Vergleichstest mit dem Kalignostreagens eine geringere Empfindlichkeit ergab: die Fällungsprodukte mit Dragendorff-Reagens ergaben einen negativen Nachweis, während Kalignost noch Polyglykol anzeigte.

Ein weiterer Nachteil des Dragendorff-Reagens ist seine Unbeständigkeit, die Lösung muß zur längeren Aufbewahrung unter Schutzgas sicher gestellt oder öfters neu hergestellt werden.

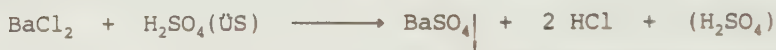
2.9.3.2. Bestimmung des Elektrolytgehalts der Eluate

Die Leitfähigkeit wurde kontinuierlich mit einer primitiven Vorrichtung eigener Herstellung verfolgt. Zwei Pt-Drähte wurden durch ein PTFE-Rohr gesteckt, sodaß sie im Abstand von 10 mm parallel zueinander angeordnet waren. Das PTFE-Rohr wurde mit der Schlauchleitung aus der Ionenaustauschersäule und die Pt-Drähte jeweils mit Minus- und Pluspol eines Leitfähigkeitsgerätes verbunden. Mit dieser Vorrichtung waren kontinuierliche Relativmessungen möglich, v.a. war das Erreichen der Leitfähigkeitsminima gut erkennbar, was den Nachweis reproduzierbarer Chromatographieausgangsbedingungen vereinfachte.

3. Aufarbeitung der Chromatographielösungen

Die Lösungen, die bei der Ionenaustauschchromatographie aufgefangen wurden, enthielten als Verunreinigung BaCl_2 , daß schon während der ersten Fraktion, wahrscheinlich wegen der guten Komplexierungseigenschaften der Polyglykole für Alkali- und Erdalkaliionen⁵⁹⁻⁶³⁾, durchbrach.

Der Konzentration des BaCl_2 entsprechend, wurde 2n H_2SO_4 unter Rühren zugesetzt und zum Kristallisieren und Altern über Nacht stehengelassen.



Mit einem Glasfilter (Porenweite G4) wurde vom Niederschlag abgesaugt und an einem schwach basischen, makroporösen Anionenaustauscher (Bayer, Lewatit MP 62) die überschüssige Säure (HCl und H_2SO_4) abgetrennt.

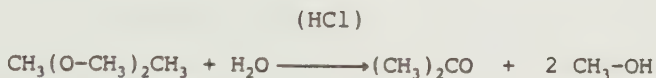
Diese Lösung wurde auf ein Volumen von 20 bis 30 ml am Rotationsverdampfer unter milden Bedingungen eingengt, wobei der pH gegen Ende auf vollständige Abtrennung der Säure überprüft werden mußte (unter sauberen Bedingungen wird sogar ein pH von exakt 7 erreicht). Ein saurer pH führte dagegen zu Zersetzungsreaktionen gegen Ende des Einengens. (In Lösung stabile Additionsverbindungen bilden sich mit Lewis-Säuren wie BF_3 und AlCl_3 , aber auch mit Mineral- und Heteropolysäuren⁴⁶⁾, die in Wasser wie eigene Versuche ergaben auch schwerlöslich sein können. Der Abbau der Polywachse durch Säuren erfolgt im ersten Schritt sicher über solche Komplexe.)

Die eingengte Lösung wurde nun unter heftigem Rühren mit im Verhältnis zum Wassergehalt stöchiometrischen Mengen 2,2-dimeth-

oxy-propan versetzt und über Nacht weiter gerührt. Das anfängliche Zweiphasengemisch wurde schließlich homogen.

Alternativ konnten katalytische Mengen HCl zugesetzt werden, worauf unter starker Abkühlung in Sekunden sich die homogene Phase einstellte.

Folgende Reaktion fand statt:



Diese Reaktionslösung wurde nochmals auf 20 bis 30 ml eingeeengt. Auf diese Lösung wurde trockner Ether aufdestilliert (wasserhaltiger Ether führte zu hartnäckig, stabilen 2-Phasengemischen). Beginn man gleichzeitig mit einem Trockeneis-Aceton Kältebad langsam abzukühlen, so kristallisierte farbloses Material, das entsprechende Polyethylenglykol-bispyridiniumchlorid.

Es wurde bei -40°C stengelassen und bei -15° bis 20°C durch eine kühlbare Schlenkfritte (D 3) abgesaugt.

Bei den letzten beiden Operationen mußte auf peinlichen Feuchtigkeitsschluß geachtet werden, da sonst spontan Verflüssigung eintrat.

Das feinkristalline Material wurde bei Zimmertemperatur und 10⁻⁴ Torr bis zur konstanten Extinction der Einwaage getrocknet.

Von den so erhaltenen Produkten, wurden NMR-spektroskopische (¹H- und ¹³C-NMR), erste Charakterisierungen (siehe NMR-Tabelle) vorgenommen.

Da für die dargestellten Verbindungen keine ausdrückliche IUPAC - Nomenklatur existiert, werden folgende (Kurz-)bezeichnungen für die Polyethylenglykol-bis-pyridiniumsalze eingeführt: Aufgrund des Markennamens wird PW (Polywachs) der ursprünglichen Molmasse vorangestellt und dann entsprechend der Substitution, bpc (= bis-pyridiniumchlorid) bzw. bpm (= bis-pyridiniummesylat) als Kürzel angehängt. Das bis-pyridiniummesylat der Molmasse 1000 erhält dann die Bezeichnung PW 1000 bpm.

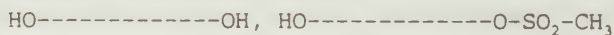
F) Charakterisierung der isolierten α,ω bis-pyridiniumsalze des Polyethylenglykols

Wie schon in der Problemstellung und an anderer Stelle darauf hingewiesen wurde, ist die Darstellung der gewünschten Verbindungen ausreichender Reinheit von größter Wichtigkeit, um saubere Modellsysteme für die geplanten Untersuchungen in der Hand zu haben.

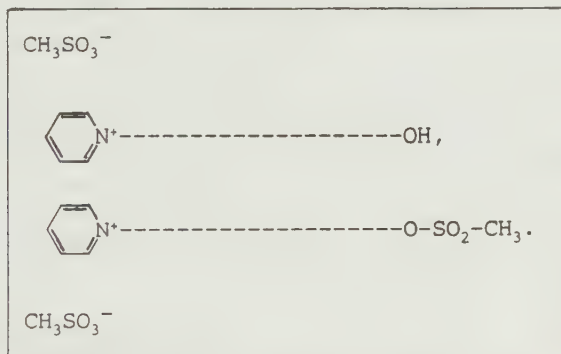
Je nachdem, welchen Reinigungsoperationen die bisquatären Rohprodukte unterworfen worden waren, standen für die weiteren Untersuchungen zwei Präparatearten unterschiedlicher Zusammensetzung und Reinheit zur Verfügung: Polyethylenglykol-bispyridiniummesylate und Polyethylen-bispyridiniumchloride.

A) Polyethylenglykol-bispyridiniummesylate, wurden nach der Quaternierung (nur) der Flüssigextraktion unterworfen. Da diese Polyethylenglykolderivate in der etherischen Extraktionsphase nicht nachgewiesen werden konnten, muß die ursprüngliche Molmassenverteilung erhalten geblieben sein. Deshalb konnten nur noch folgende Nebenprodukte die Homogenität des bis-quateren Polymers herabsetzen:

a) Edukt (PEG) und seine mono- und bis-Sulfonsäureester;



b) mono-pyridiniummesylate der Polyethylenglykole mit entweder "gegenüberstehender" OH-Gruppe oder Esterfunktion;



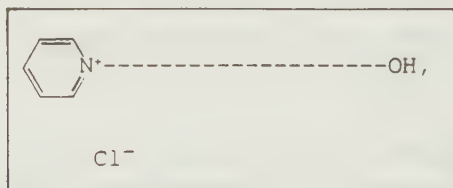
- c) daneben konnte bei unvollständiger Extraktion evtl. PyHCl oder PyHCH₃SO₃ im Produktgemisch festgehalten worden sein. Dieser Frage wurde mit entsprechenden Analysenmethoden nachgegangen (siehe Punkt 8)).
- d) Schließlich konnten unbekannte, d.h. mit den angewandten spektroskopischen Methoden nicht nachweisbare Zersetzungsprodukte vergesellschaftet sein, worauf die Produktverfärbungen - wässrige Lösungen zeigten eine schwache Gelbfärbung - v.a. bei den niedrigen Molmassen (1000 und 2000) hinwiesen.
- e) Wie schon bei der Synthese besprochen, war sicher Siliconfett in sehr geringer Menge im Produktgemisch vorhanden.

Daneben standen

B) Polyethylenglykol-bispyridiniumchloride zur Verfügung, die nach der Flüssigextraktion chromatographiert und schließlich aus 2,2-dimethoxypropan mit Ether gefällt wurden. Derartig gereinigte Verbindungen konnten im Gegensatz zu der unter A) beschriebenen Reinigungsstufe, eine veränderte Molmas-

senverteilung aufweisen. Sollte zusätzlich die chromatographische Trennung unvollständig verlaufen sein, wofür ein eindeutiger Nachweis bisher aussteht, konnten folgende Nebenprodukte die Reinheit des bis-quateren Salzes herabsetzen.

- a) zunächst konnte nicht abgetrenntes Monopyridiniumchlorid des Polyethylenglykols dem Produktgemisch beigelegt sein.



- b) daneben konnten farblose Verunreinigungen, z.B. in stabiler Dispersion gehaltenes BaSO₄ vergesellschaftet sein.

Durch die Ionenaustauschchromatographie wurden sicher PyHCl und Siliconfett entfernt. Die wässrigen Lösungen zeigten keine farblosen Schwebstoffe, wie sie bei den Lösungen der Mesylate auftraten.

Um nun über diese zwei "Reinheitsstufen" Aussagen machen zu können, und um festzustellen, bis zu welchem Umsetzungsgrad die Umwandlung der ursprünglichen OH-Funktion in eine quaternäre Pyridiniumgruppe gelungen war, mußten ausreichend empfindliche Methoden angewendet werden.

Folgende Methoden wurden ausgewählt:

- 1) Zunächst wurden die **Chloridwerte** der Polyethylenglykol-bis-pyridiniumchloride bestimmt. Da die zu untersuchenden Proben polymer sind, bestand die Möglichkeit, daß sie nicht homogen waren. Daher mußte der Vorbereitung der Einwaagen besonderes

Augenmerk geschenkt werden.

a) Vorbereitung der Proben für die Bestimmungen

Zur Bestimmung der Einwaagen wurde die Probe bei 10^4 Torr über Nacht getrocknet und die eingesetzte Menge durch Rückwägung bestimmt, wobei die evtl. hygroskopische Substanz unter trockenem Schutzgas gehandhabt wurde. Als Molmasse wurde für PW 1000 bpc eine Zahl von 1195.2 Dalton, für die höheren Molmassen die entsprechenden Werte 2195.2, 3195.2 etc., eingesetzt.

b) Arten der Chloridbestimmung

Der Chloridgehalt nahm für die Charakterisierung eine zentrale Stellung ein. Daher wurden drei unterschiedliche Methoden angewandt:

i) Bestimmung nach Mohr;

ii) Potentiometrische Titration mit einer AgCl-Elektrode in salpetersaurer Lösung;

iii) Abtrennung des Chlorids über einen Anionenaustauscher und anschließende gravimetrische Bestimmung als Silberchlorid.

c) die erhaltenen Meßwerte und ihre Diskussion

In Tab. 8 sind die Werte der Bestimmungsmethoden zusammengestellt.

Die Chloridbestimmungen nach Mohr lieferten keine zuverlässigen Werte, der Umschlag war schwer zu erkennen.

Tab. 8: Chloridwerte der dargestellten Verbindungen
PW 1000/2000 und 3000 bpc

Mol- Masse Poly- wachs	Einwaage in mval/l *)	Experimentell best. Cl ⁻ Konzentr. in mval/l	Bestimmungs- methode für Chlorid
1000	1.77	1.24	potent. Titr.
1000	1.77	1.26	potent. Titr.
1000	1.77	1.20	gravimetr.
1000	1.77	1.25	gravimetr.
1000	0.80	0.70	Chlor n. Mohr
1000	2.43	2.11	Chlor n. Mohr
2000	2.42	1.68	potent. Titr.
3000	0.35	0.44	potent. Titr.

Reproduzierbare und übereinstimmende Werte wurden durch potentiometrische und gravimetrische Bestimmungen für PW 1000 bpc gefunden. Die Schwankungen betrugen $\pm 2\%$.

Beide Methoden zeigten eine Abweichung der gefundenen Chloridmenge zur Einwaage von 70 $\pm 2\%$ zu wenig Chlorid bei PW 1000 bpc und PW 2000 bpc. PW 3000 bpc zeigte eine Abweichung von 125 % , d.h. in der Probe könnten v.a. niedrigere Molmassenfraktionen angereichert sein.

*): Die Konzentrationen wurden unter der Annahme berechnet, daß die feste Ausgangsverbindung zu 100 % aus der gewünschten Verbindung (bzgl. Quarternisierungsgrad und Molmasse) besteht.

Folgende Faktoren können die theoretisch geforderte Molmasse verändern:

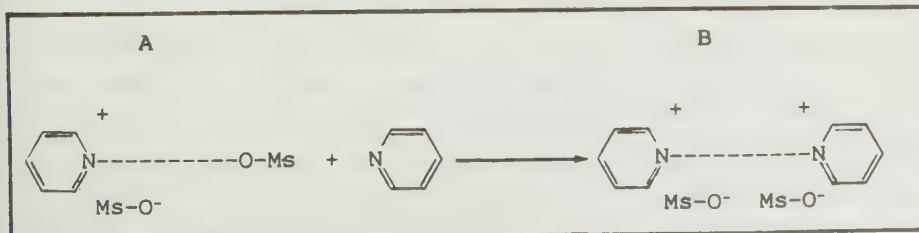
- i) durch die Anreicherung bestimmter Fraktionsschnitte im Eluat der Ionenaustauschchromatographie könnte die mittlere Molmasse zu höheren oder niederen Werten hin verändert worden sein.
- ii) im festen Polymer eingeschlossenes Lösungsmittel könnte eine höhere Molmasse vortäuschen.
- iii) dieselbe Art der Abweichung könnte durch in kolloider Lösung gehaltenes BaSO_4 (Löslichkeit in Wasser: 3 mg/l) entstehen, das sich bei der Fällung im Bodenkörper mit anreicherte.

Eine Fraktionierung bei der Etherfällung kann ausgeschlossen werden, da die Fällungslösung keinen Rückstand enthielt.

2) Chemische Analysen

Normalerweise wäre zu erwarten gewesen, daß quantitative C-, H- und N-Analysen zusammen mit den Chloridwerten eindeutige Aussagen über die Reinheit der Produkte liefern. Bei den verwendeten hohen Molmassen machte sich die experimentelle Fehlergrenze jedoch sehr stark bemerkbar. Dies soll an einem Beispiel beleuchtet werden.

Wird Verbindung A in B nach der folgenden Gleichung umgesetzt,



so lassen sich an PW 1000 für A und B folgende theoretische

Gewichtsprozente von C, H, N und S errechnen (Tab. 9):

Tab. 9: theoretische Gewichtsprozente für C, H, N und S

	Gew.-% C	Gew.-% H	Gew.-% N	Gew.-% S
Verbdg. A	50.13	8.17	1.33	5.19
Verbdg. B	51.71	8.06	2.13	4.88

Diese Werte ändern sich linear mit dem Molenbruch $x_A/(x_A+x_B)$: für Kohlenstoff um 1.56, für Wasserstoff um 0.11, für Stickstoff um 0.80 und für Schwefel um 0.34 Gew.-% (siehe Tab. 9) mit $0 \leq x_B \leq 1$. Aufgrund der linearen Änderung der Gewichtsprozente mit dem Molenbruch läßt sich vorhersagen, daß Abweichungen in der ersten Stelle hinter dem "Gew.-% - Komma" Änderungen im Umsetzungsgrad von bis zu einigen zehn Prozent bedeuten. Deshalb konnte die übliche chemische C,H,N-Analyse nur bedingt für die Beurteilung der Reinheit der Produkte herangezogen werden. Zur Vervollständigung des Bildes und als Beleg für die Reinheit im Sinne der chemischen Analyse werden die Ergebnisse tabellarisch weiter unten jedoch zusammengefaßt (Tab. 10).

Für eine sinnvolle chemische Analyse mußte eine Randbedingung eingehalten werden: die Molmassenverteilung der Polyethylenglykole durfte nicht verändert werden. Umkristallisieren oder Chromatographieren kann jedoch die ursprüngliche Molmassenverteilung verändern, da Löslichkeit und Adsorptionsverhalten mit der Kettenlänge u.U. stark variieren. Die Angabe des theoretischen Gehalts einer Atomart wäre dann nicht mehr möglich gewesen, wenn die gereinigte Substanz, wie nach der Ionenaus-

tauschchromatographie, nicht quantitativ zurückgewonnen wurde. Nur das verwendete Extraktionsverfahren behielt die ursprüngliche Molmassenverteilung sicher bei und gestattete die Verwendung einer theoretischen Molmasse.

Tab. 10: Analysenwerte der bis-pyridiniummesylate der Polyethylenglykole;

Verbin- dung	C _{gef.}	C _{theo.}	H _{gef.}	H _{theo.}	N _{gef.}	N _{theo.}
PW1000bpm	51.59	51.71	8.44	8.06	2.17	2.13
PW2000bpm	52.34	52.92	8.73	8.53	0.93	1.21
	52.90		8.28		1.04	
PW3000bpm	53.60	53.41	8.88	8.72	0.93	0.84
	52.84		9.30		1.46*	
PW6000bpm	54.72	53.94	9.10	8.92	0.34	0.44
	54.32		9.12		1.45*	

*: Diese Werte wurden an schlecht getrockneten Proben gewonnen

3) ¹H-NMR-Daten zu den dargestellten Polyethylenglykolderivaten

Da die NMR-Daten keine ausreichende Auskunft über den Reinheitsgrad der dargestellten Verbindungen geben können, sollen sie nur zur weiteren Charakterisierung tabelliert werden. Es war aber möglich an der Änderung der chemischen Verschiebung der terminalen Ethlenoxideinheiten Reaktionsverlauf und Umsetzungsgrad der

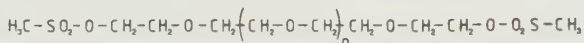
untersuchten Verbindungen zu verfolgen (siehe Abb. 25). Wie erwartet, zeigten die verschiedenen Molmassen im Rahmen der Empfindlichkeit des Gerätes keine Abweichungen der chemischen Verschiebung, sowie der Form der Kopplungsmuster der Pyridiniumgruppe und der endständigen Ethylenoxideinheit. (Käufliches Cetylpyridiniumchlorid zeigt ein identisches Kopplungsmuster im Aromatenbereich.) Da die Viskosität bei gleicher Volumenkonzentration und steigender Molmasse zunahm, verbreiterten sich jedoch die Signale. Die Spektren zeigten mit zunehmender Molmasse naturgemäß eine Abnahme der Intensität der Endgruppen im Vergleich zum Grundgerüst der Ethylenoxiddkette, d.h. um die endständigen Gruppen noch erkennen zu können, mußte genügend verstärkt werden. Dabei wuchs das Hauptsignal des Grundgerüsts und die zugehörigen Seitenspinnerbanden, evtl. auch der ^{13}C -Satelliten, soweit an, daß die benachbarten Signale überdeckt wurden. Die Bestimmung des Umsetzungsgrades mußte deshalb mit zunehmender Molmasse unsicherer werden.

In den folgenden beiden Tabellen 11 und 12 werden die gefundenen chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Resonanzen der Edukte und Produkte zusammengestellt.

Tabelle 11: ^1H -NMR-Verschiebungsdaten

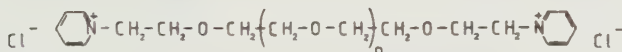
Verbindung	Signalgruppe	Verschb./ppm	Kopplungsmuster	Solvens	Spektren-nr.
(A) (M) (N) HO-CH₂-CH₂-O- (X) -CH₂-[CH₂-O-CH₂]_n- (N) (M) (A) -CH₂-O-CH₂-CH₂-OH					
PW 200	A	2.7 - 7	Triplett	CDCl ₃	254,255,
PW 1000	M	2.7	Triplett	" "	28,56,57
bis PW 6000	N	3.6	(Triplett)	" "	
	X	3.6	Singulett	" "	

(A) (M) (N) (X) (X) (X) (X) (N) (M) (A)



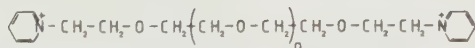
PW 1000 dm	A	2.9	Singulett	" "	226,227,228
bis	M	4.2	Triplet	" "	229,230,231
PW 6000 dm	N	3.6	(Triplet)	" "	
	X	3.5	Singulett	" "	

ABB'C'C' (M) (N) (X) (X) (X) (X) (N) (M) C'C'B'B'A



PW 1000 bpc	A	8.5	"Triplet"	D ₂ O	206, 184,
bis	BB'	7.7	"Triplet"	"	"
PW 3000 bpc	CC'	8.7	"Doublet"	"	"
	M	4.7	Triplet	"	"
	N	4.0	Triplet	"	"
	X	3.6	Singulet	"	"

ABBC' (M) (N) (X) (X) (X) (X) (N) (M) C'CBBA



PW 1000 bpm	A	8.4	"Triplette" [*]	CDCl ₃	231,276,
bis	BB'	9.1	"Triplette" [*]	" "	287,291
PW 6000 bpm	CC'	8.0	"Dublett" [*]	" "	300
	M	5.0	Triplette	" "	
	N	4.0	Triplette	" "	
	X	3.6	Singulett	" "	
	G	2.7	Singulett	" "	

ABBC' (X)



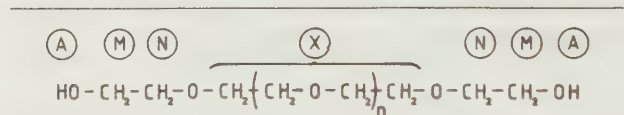
Pyridinium-	A	8.68	Multiplett	11 11	242,54a
hydrochlorid	BB'	8.31	Multiplett	11 11	
	CC'	8.25	Multiplett	11 11	
	X	2.18	Singulett	11 11	

* die Angabe Tripletts bzw. Dubletts gilt v.a. für viskose Lösungen, da dann die für Aromatensignale typische Feinstruktur verschwindet.

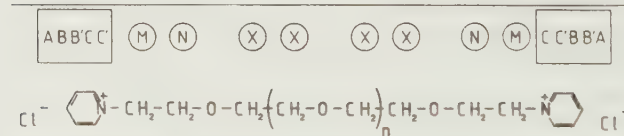
Die Änderung der chemischen Verschiebungen mit der Variation der endständig substituierten Funktion entsprechen der Vorhersage (Lehrbücher der NMR-Spektroskopie), daß elektronenziehende Gruppierungen einen "shift" der Methylentripletts zu höheren ppm-Werten hin bewirken.

Tab. 12: ermittelte ^{13}C -Daten

Verbindung Signalgruppe Verschb./ppm Solvens Spektren-nr.



PW 1000	M	61.5	CDCl_3	292
bis 6000	N	72.3	" "	
	X	70.3	" "	



PW 1000 bpc	A	145.7	$\text{d}_6\text{-DMSO}$	293
	BB'	145.2	" "	
	CC'	127.2	" "	
	M	68.6(?)	" "	
	N	60.3	" "	
	X	69.7	" "	

Zur Vervollständigung werden die Daten des verwendeten NMR-Gerätes zusammengefaßt:

Multikern FT-NMR Spektrometer JNM-FX-90 Q

Elektromagnet: 2.1 Tesla;

^1H : S/N 70:1 (5 mm Rohr);

^{13}C : S/N 145:1 (10 mm Rohr);

Auflösung 0.3 Hz;

4) Schmelzpunkte der untersuchten Verbindungen

Die Schmelzpunkte bzw. -bereiche waren aufgrund ihrer Temperaturbereichsbreite kein empfindliches Reinheitskriterium. Die Untersuchung der Schmelzbereiche konnte jedoch grobe Hinweise auf Kettenspaltung im Verlauf der Synthese liefern, da die Schmelzbereiche proportional zur Kettenlänge abnehmen sollten. Sie werden daher im Vergleich mit den Schmelzbereichen der Ausgangssubstanzen verglichen (Tab. 13).

Tab. 13: Schmelzbereiche der Polyethylenglykol-bispyridiniumsalze im Vergleich mit den Edukten

PW-Molmasse	bpc	bpm	-glykol
1000	36.2-36.5	28.0-28.3	36-40
2000	48.0-48.2	41.7-43.0 (?)	48-52
3000	49.5-49.8	48.8-49.8	48-53
6000	-----	55.0-55.3	55-58

5) UV-Spektroskopische Bestimmungen des Pyridiniumanteils

Wären alle eingesetzten Verbindungen chemisch reine Verbindungen gewesen, hätte sich die UV-Absorptionsmessung durch eine einzige Eichgerade darstellen lassen. Unterschiedliche Reinheitsgrade der verschiedenen Molmassenfraktionen ergaben aber aufgrund von Verunreinigungen, die nicht zur UV-Absorption beitrugen, unterschiedliche Steigungen.

Daher wurden die Chloridwerte von PW 1000 bpc als Bezugsgröße

verwendet und aus ihnen die molaren Extinctionskoeffizienten bestimmt.

a) theoretische Vorbemerkungen

Die Konzentrationsermittlung einer im interessierenden Wellenlängenbereich absorbierenden Substanz wird durch das Lambert-Beer'sche Gesetz mit folgenden mathematischen Zusammenhang angegeben:

$$E = e \cdot c \cdot d; \quad (12)$$

wobei $E = \log I_0/I$, das Intensitätsverhältnis von einfallender zu aus der Küvette austretender monochromatischer Strahlung (beinahe) beliebiger Wellenlänge darstellt. E ist eine dimensionslose Größe.

Bezieht man sich auf Lösungen, so gibt man mit c die Konzentration des Gelösten an. Die Schichtdicke d der Küvette mit der Probelösung wird in cm eingesetzt. Der molare Extinctionskoeffizient hat dann die Dimension $1000 \text{ cm}^2/\text{mol}$.

Da die Extinction einer Substanz auf elektronische Übergänge bei der jeweiligen Wellenlänge zurückzuführen ist, ist diese Größe auch temperaturabhängig, weshalb bei der Messung von Extinctionen große Temperaturschwankungen vermieden werden sollten.

b) Apparative Maßnahmen und Vorbereitung der Messungen

Für die Messungen wurde ein UV-Gerät der Firma Kontron (Uvikon 810) verwendet. Alle folgenden Extinctionsangaben werden für Küvetten mit einer Schichttiefe von 1mm angegeben. Die Konzentration der Polymerlösung wurde durch Messung der Lichtabsorption bei 259.4 nm (bei Chloriden, 259.3 nm bei Mesylaten) bestimmt.

Da die strenge Linearität des Lambert-Beer'schen Gesetzes für

die meisten UV-Geräte im Bereich zwischen 0.2 und 0.8 Extinctionen liegt, wurden die Meßpunkte durch entsprechende Verdünnung der absorbierenden Lösungen in diesen Bereich gesetzt. Dazu wurde eine definierte Einwaage der Substanz auf ein Volumen eingestellt und die Extinctionsabnahme mit zunehmender Verdünnung verfolgt.

Die Richtigkeit der Einwaagen wurde überprüft, indem die Substanz erneut über Nacht im Hochvakuum getrocknet wurde und mit den UV-Messungen der ersten Einwaage verglichen wurde. In der Regel wurden auf diese Weise drei Einwaagen erstellt. War der Korrelationskoeffizient bei der gemeinsamen Auftragung der UV-Eichgeraden der letzten beiden Einwaagen ≥ 0.999 , wurde diese Eichgerade für die Konzentrationsermittlung bei den folgenden Untersuchungen verwendet.

c) Auswertung und statistische Methoden

Die Ausgleichsgerade wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate des y -Wertes (Konzentration) ermittelt. Zusätzlich wurde der mittlere Fehler der Geradensteigung und der Korrelationskoeffizient bestimmt⁶⁴). Der Korrelationskoeffizient ist definiert als der Quotient der Standardabweichungen σ_x zu σ_y multipliziert mit der Steigung der Regressionsgeraden; es gilt also $r = \sigma_x / \sigma_y \cdot \text{Steigung}$, wobei $\sigma_x = [(\sum x^2 - (\sum x)^2 / n) / (n-1)]^{1/2}$ und $\sigma_y = [(\sum y^2 - (\sum y)^2 / n) / (n-1)]^{1/2}$ ist; n steht hier für die Zahl der Wertepaare.

d) UV-Eichgeraden der Polyethylenglykol-bispyridiniumchloride

Für die UV-Eichgeraden der bispyridiniumchloride der Molmassen 2000 und 3000 wurden die experimentell gefundenen Pyridiniumex-

tionen (Extinctionsequivalente) dem molaren Extinctionskoeffizienten für PW 1000 bpc, der wiederum auf dem experimentell ermittelten Chloridwert basiert, gleichgesetzt.

Zunächst werden die gefundenen Extinctions/Konzentrationswerte tabelliert; die dazugehörigen Regressionsgeraden sind im Anhang aufgeführt.

PW 1000 bpc

Extinction	.086	.102	.136	.191	.174	.267	.370	.342	.434	.537
Konzentr.	.098	.107	.156	.214	.197	.311	.429	.393	.492	.624

(mmol/ltr)

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $0.00718 + 1.177 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 0.85 \%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9999;

PW 2000 bpc

Extinction	.087	.390	.346	.247	.198	.247	.201	.177	.344
Konzentr.	.087	.366	.320	.233	.183	.229	.186	.163	.326

(mmol/ltr)

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $0.00065 + 0.934 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 0.93\%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9999;

PW 3000 bpc

Extinction	.409	.082	.237	.292	.190	.583
Konzentr.	.390	.070	.223	.279	.177	.558

(mmol/ltr)

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $-0.0042 + 0.964 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 0.61 \%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9999;

e) UV-Eichgeraden der Polyethylenglykol-bispyridiniummesylate

PW 6000 bpm

Extinction	.794	.477	.321	.571	.233	.287	.123	.460
Konzentr.	.931	.558	.372	.670	.268	.335	.134	.536

(mmol/ltr)

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $-0.0023 + 1.179 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 0.48 \%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9999;

PW 3000 bpm

Extinction	.297	.187	.370	.551	.418	.338	.172	.734
Konzentr.	.358	.224	.448	.672	.518	.414	.207	.896

(mmol/ltr)

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $-0.0023 + 1.226 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 0.62 \%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9999;

PW 2000 bpm

Extinction	.789	.636	.560	.401	.468	.376	.236	.192
Konzentr.	.900	.720	.630	.450	.531	.425	.265	.212

(mmol/ltr)

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $-0.0041 + 1.140 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 0.47 \%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9999;

PW 1000 bpm

Extinction .211 .163 .140 .017*) 0

Konzentr. .339 .271 .226 .027*) 0

(mmol/ltr)

*) : Messung m. 10 mm Küvette;

Regressionsgerade: Konz. (mmol/l) = $-0.0001 + 1.624 \cdot \text{Ext.}$;

Standardabweichung der Geradensteigung : $\pm 2.39 \%$;

Korrelationskoeffizient : 0.9997;

6) Vergleich der Chloridwerte mit den UV-Eichgeraden der Polyethylenglykol-bispyridiniumchloride

In der folgenden Tab. 14 werden die experimentell bestimmten Chloridwerte (siehe Punkt 3) mit den Extinctionsequivalenten der Molmassen 2000 und 3000 verglichen.

a) Tab. 14: Chloridgehalte, Umsetzungsgrade, und Extinctionsäquivalente der dargestellten Bispyridiniumchloride PW 1000/2000 und 3000 bpm

Mol-Masse Poly- wachs	Experimentell best. Cl ⁻ - Konzentr. in mval/l (siehe Punkt 3))	Experimentell best. Pyr.- Konzentr. in mval/l aus der UV-Eichgerade für PW 1000 bpm	Bestimmungs- methode für Chlorid
1000	1.24	1.24	potent. Titr.
1000	1.26	1.28	potent. Titr.
1000	1.20	1.24	gravimetr.
1000	1.25	1.24	gravimetr.
2000	1.68	1.67	potent. Titr.
3000	0.44	0.43	potent. Titr.

b) Diskussion der Ergebnisse

Wichtigstes Ergebnis der Chloridbestimmungen (Tab. 14) ist die

Übereinstimmung der gefundenen Chloridequivalente von PW 2000 und 3000 bpc mit den Pyridiniumequivalenten. Die Fehlergrenze lag in diesem Fall bei ca. $\pm 3\%$.

7) Bestimmung des Umsetzungsgrades der Bis-pyridiniummesylate des Polyethylenglykols

Da bei den Mesylaten keine Störung der Molmassenverteilung durch die Flüssigextraktion zu erwarten war, konnte ein tatsächlicher Umsetzungsgrad bestimmt werden.

Da nicht bekannt war, ob sich der molare Extinktionskoeffizient beim Wechsel des Anions vom Chlorid zum Mesylat ändert, mußte vorher die Änderung des molaren Extinktionskoeffizienten experimentell über eine Ionenaustauschreaktion ermittelt werden:

Ein stark basischer Anionenaustauscher (p.a. Lewatit, Anionenaustauschkapazität 175 mmol) wurde erst mit Chlorid, im zweiten Versuch mit Mesylat ($pK_s=1.93$) als Gegenion beladen, und 1 mmol PW 2000 bpm bzw. PW 2000 bpc eluiert (Cl-Nachweis bei PW 2000 bpc im Eluat war negativ). Die Messung lieferte vor und nach dem Anionenaustausch den identischen Extinktionswert.

Deshalb konnte ohne Einführung eines Korrekturfaktors über die Bildung des Reziprokwertes der Geradensteigung von PW 1000, 2000, 3000 und 6000 bpm durch den Reziprokwert der Geradengleichung für PW 1000 bpc der Umsetzungsgrad ermittelt werden. Die Abweichung von der tatsächlichen Molmasse bei Umsetzungsgraden, die nicht bei 100% lagen, wurden aufgrund des geringen Fehlers vernachlässigt (Tab. 14).

D.h. im konkreten Fall wurden die durch die UV-Eichgerade von PW

1000 bpc charakterisierten Equivalentmassen, mit der Equivalentmasse einer theoretisch zu 100 % umgesetzten Mesylatverbindung verglichen.

Tab. 15: UV-spektroskopisch ermittelte Umsatzgrade der bis-pyridiniummesylate der Polyethylenglykole

Substanz	Quotient	Umsetzungsgrad
PW 6000 bpm	1/1.179	99.8%
	1/1.177	
PW 3000 bpm	1/1.122	96.0 %
	1/1.177	
PW 2000 bpm	1/1.140	103 %
	1/1.177	
PW 1000 bpm	1/1.624	73 %
	1/1.177	

Ein Wert über 100 % könnte in dieser Größenordnung weniger ein Meßfehler sein. Er sollte eher durch Abweichungen der Molmasse der Ausgangssubstanz erklärt werden (siehe C) 3.).

PW 1000 bpm mit einem Umsetzungsgrad von 73 % wurde verwendet, um im Vergleich mit chromatographierten PW 1000 bpc den Einfluß von stark "tail-verunreinigter" Substanz auf das Aussehen der Eintauschisotherme zu untersuchen.

8) Bestimmung des Gehaltes an Verunreinigungen in den flüssig/ flüssig-extrahierten Polyethylenglykol-bispyridiniummesylaten

Trotz Flüssigextraktion konnte PyHCl oder -Mesylat als Rückstand im Produktgemisch festgehalten worden sein. Da diese Verbindungen die spätere Ionenaustauschreaktion wesentlich beeinflussen und bei den UV-Eichgeraden zu hohe Umsetzungsgrade vortäuschen könnten, mußte ihr Gehalt so genau wie möglich festgestellt werden.

Dazu wurde der Gehalt an freien Protonen (pK_s von Pyridin = 5.25) titriert und photometrisch, durch Bildung der zweiten Ableitung der Gehalt an Pyridiniumhydrochlorid-Chromophor zu bestimmen versucht.

Der Gehalt an freier Säure wurde mit 0.01 n NaOH potentiometrisch bestimmt. Die frisch entgaste Probe wurde zügig bis pH 11 titriert und der Äquivalenzpunkt durch die Tangentenmethode ermittelt.

Die Protonenkonzentrationen der untersuchten Verbindungen werden in Tab. 16 angegeben.

Tab. 16: experimentell ermittelter Restprotonengehalt der Polyethylenglykol-bis-pyridiniummesylate

Verbindung	mval Protonen pro mval Polymer
PW 1000 bpm	0.059
PW 2000 bpm	0.004
PW 3000 bpm	0.012
PW 6000 bpm	0.015

Der Protonenanteil von ca. 6% bei PW 1000 bpm war höher wie bei den anderen Vertretern, da hier die Methode der Flüssigextrak-

tion noch nicht angewendet worden war. Die anderen 3 Vertreter zeigten Protonengehalte von 0.4, 1.2 und 1.5 % pro Equivalent Pyridiniumion. Dieser Gehalt schien mit zunehmender Kettenlänge anzusteigen, lag für die späteren Untersuchungen jedoch noch in einer unbedenklichen Größenordnung.

Die zweite, photometrische Bestimmungsmethode für den PyHCl-Gehalt soll kurz zur Ergänzung der naßchemischen Daten skizziert werden:

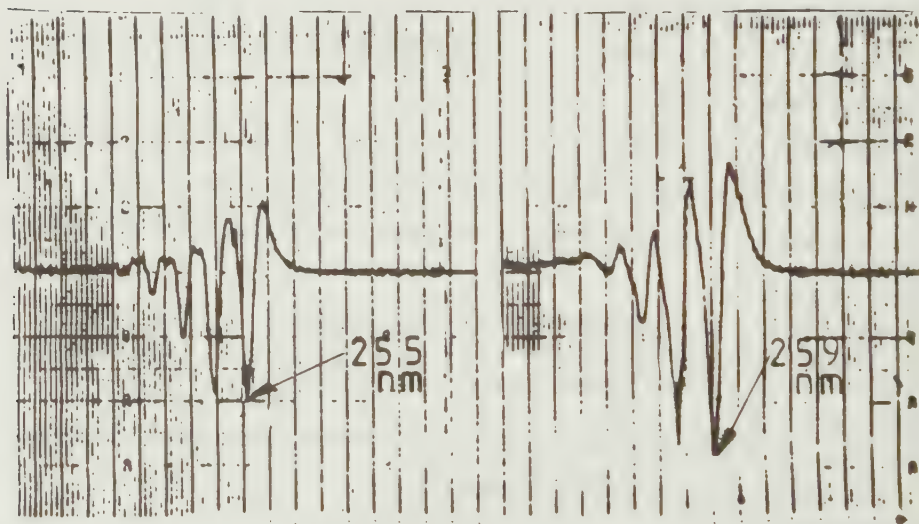


Abb. 33: 2. Ableitungsspektrum von PyHCl (links) und PW 3000 bpc (rechts);

Der aromatische Ring ist durch eine spezielle Auswertetechnik des UV-Spektrums (halb)quantitativ faßbar. Die üblichen Hüllkurven der UV-Spektren von N-alkyliertem oder N-ethoxyliertem Pyridin ($\lambda_{\text{max}} = 259.3\text{-}259.4 \text{ nm}$) unterscheiden sich nur wenig

vom Spektrum des Pyridiniumhydrochlorids ($\lambda_{\text{max}} = 255.1 \text{ nm}$). Das verwendete UV-Gerät besitzt jedoch eine Vorrichtung zur Berechnung von 1. und 2. Ableitung des Wellenlängenspektrums (Bildung des Differenzenquotienten $\Delta \text{Ext.}/\Delta \lambda$). Für Pyridiniumhydrochlorid und die polymere Bispyridiniumverbindung wurden voneinander deutlich verschiedene Spektren erhalten. In Abb. 33 (oben) sieht man links die 2. Ableitung von PyHCl und rechts die 2. Ableitung von PW 3000 bpc mit einem 1. Nulldurchgang von 257 nm bei PyHCl und einem 1. Nulldurchgang von 262 nm bei PW 3000 bpc.

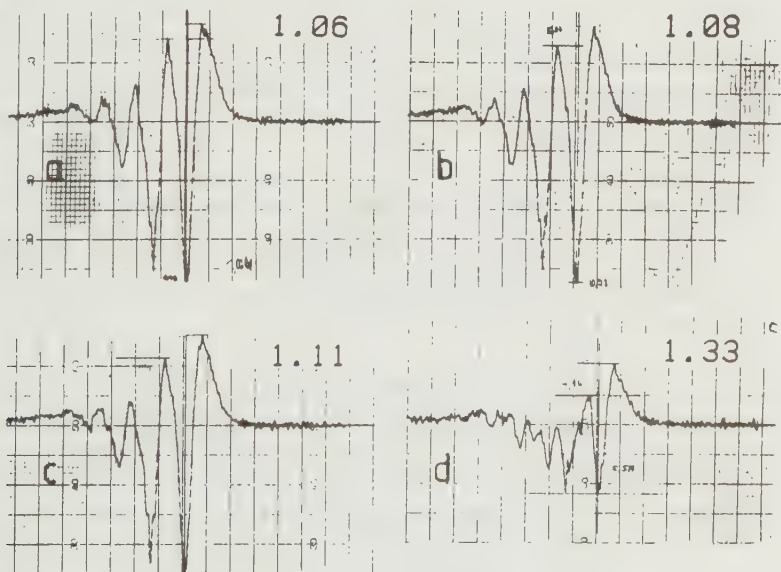


Abb. 34:

- a) 98.7 val-% PW 3000 bpc mit 2.3 val-% PyHCl
- b) 94.2 val-% PW 3000 bpc mit 5.8 val-% PyHCl,
- c) 88.5 val-% PW 3000 bpc mit 11.5 val-% PyHCl und
- d) 46 val-% PW 3000 bpc mit 54 val-% PyHCl.

Bereitete man Mischungen von 2 bis 50 % -Anteilen an PyHCl mit

reinem PW 3000 bpc (PyHCl-frei lt. Ionenaustauschchromatographie), so konnte man eine Abhängigkeit in der Änderung des Verhältnisses des Abstandes des 1. Maximum-1. Minimum zum Abstand 2. Maximum-1. Minimum beobachten. Ab einem Anteil von ungefähr > 5% waren PyHCl-Verunreinigungen deutlich erkennbar. Reines PW 3000 bpc zeigte ein Verhältnis der betrachteten Abstände von 1.06, mit zunehmenden PyHCl-Gehalt stieg dieser Wert an. Beispiele für diese Werte sind in den gezeigten Teilabbildungen 24 a, b, c und d) angegeben.

Die Spektren der isolierten Bispyridiniummesylate zeigten bisher keinen meßbaren Verunreinigungsgrad; d.h. der PyHCl-Gehalt liegt auch nach dieser, wenn auch unempfindlicheren Methode unter 6 % (siehe Abb. 34).

Mit den derart charakterisierten Verbindungen (siehe Punkte 1 bis 9 dieses Kapitels) wurden die im nächsten Abschnitt besprochenen Ionenaustauschreaktionen durchgeführt.

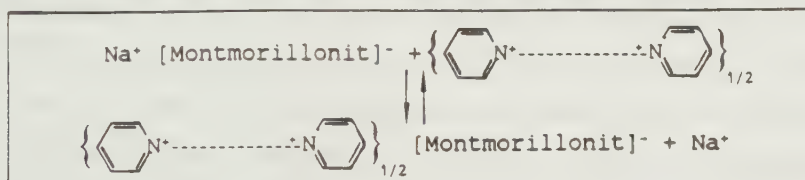
G) Untersuchungen zur Polymeradsorption:

Kationenaustausch von Na-Montmorillonit mit den bis-Kationen

PW 1000, 2000, 3000 und 6000 bpc bzw. bpm

1. Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen

Zur Herstellung der Polymer-Festkörper-Komplexe mit der gewünschten Adsorbatstruktur wurde eine Kationenaustauschreaktion



mit den polymeren bis-Kationen verschiedener Molmassen durchgeführt.

Um einen Überblick über die verschiedenen Einflußgrößen zu erhalten, mußte

- 1) bei konstanten Molverhältnissen die Austauschreaktion zeitabhängig und
- 2) bei konstanter Reaktionszeit die Konzentrationsabhängigkeit untersucht werden.

Aus den Ergebnissen solcher Vorversuche konnten geeignete Versuchsbedingungen hergeleitet und gegen Fehlereinflüsse abgegrenzt werden. Um diese Aufgaben zu lösen, war die quantitative Erfassung der Konzentration der verschiedenen bis-Kationen entscheidend.

Die Absolutmengen wurden photometrisch ermittelt.

Zusätzlich wurden die Präparate durch röntgenographische Messung des Schichtabstandes charakterisiert.

Bei den Versuchen zur Messung von Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit fiel auf, daß die Sedimentvolumina stark vom Angebot an

bis-Kationen und von der Sedimentationsszeit abhängig waren. Daher wurde auch Wert darauf gelegt, die Sedimentvolumina im quasistationären Zuständen quantitativ zu erfassen.

Eine weitere, noch wichtigere experimentelle Größe ist die Filtration der Montmorillonitdispersionen nach Zusatz der organischen Biskationen. Z.T. traten beachtliche Stabilisierungen der Dispersionen auf, so daß Filtrationen größere Schwierigkeiten bereiteten und besondere Vorsichtsmaßnahmen zu treffen waren. In vielen früheren Untersuchungen wurden solche Lösungen über Membranfilter gesaugt ^{65,66)}. Dabei bildet sich nach kurzer Zeit ein dichter Film auf dem Membranfilter, der die Filtrationsgeschwindigkeit drastisch vermindert. Durch Filtrieren gegen Unterdruck verdunstet außerdem viel Lösungsmittel, so daß Gleichgewichtskonzentrationen nicht mehr zu erfassen sind. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde in der vorliegenden Arbeit grundsätzlich auf die Druckfiltration zurückgegriffen. Dadurch war gewährleistet, daß sich die filtrierte Lösung in ihrer Konzentration durch Verdunsten nicht veränderte. Im Laufe der Untersuchungen fiel jedoch auf, daß die Filtrationsgeschwindigkeit je nach dem erfolgten Kationenaustausch und der Art der angebotenen organischen bis-Kationen sehr unterschiedlich war. Daher wurde als weitere qualitative Meßgröße die Geschwindigkeit der Druckfiltration erfaßt. Diese Größe ist auch von technischem Interesse. Bei der Verwendung von Bohrspülungen ⁶⁷⁾ im Zusammenhang mit der Exploration von Erdöllagerstätten spielt der Filtrationswiderstand eine große Rolle. Er wird daher in allen technischen Untersuchungen nach einem normierten Verfahren gemessen. Im vorliegenden Fall wurde nicht auf dieses normierte

Verfahren zurückgegriffen, weil dieses für quantitative Untersuchungen weniger geeignet war.

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Austauschgrad und Struktur der Austauschprodukte war die Messung des Schichtabstandes. Hier ergaben sich für die Auswertung große Schwierigkeiten, die bei der Darstellung der Ergebnisse genauer besprochen werden.

Bei der Komplexität der hier vorgesehenen Versuche, bestand die Möglichkeit, daß einzelne Einflußgrößen nicht ausreichend berücksichtigt wurden. Daher war ein besonders systematisches Vorgehen notwendig. Es wird daher Wert darauf gelegt, die experimentelle Vorgehensweise im nächsten Abschnitt in allen Einzelschritten darzustellen.

Die besonderen Schwierigkeiten für die Ionenaustauschversuche sind einleuchtend, wenn man berücksichtigt, daß Polymerkationen (Polyelektrolyte) unter dem Einfluß verschiedener Elektrolyte und in Abhängigkeit von der Konzentration massive Konformationsänderungen eingehen können. Im Prinzip bedeutet dies, daß im Polymeren Informationen gespeichert sein können und daß diese Informationsspeicherung stark vom experimentellen Weg abhängt.

2. Methodisches Vorgehen

2.1. Als Probevolumina wurden 50 ml gewählt,

2.2. Apparaturen:

Polyethylenflaschen (mit Schraubverschluß, ohne Weichmacher) wurden in einer Styroporbox (5cm Wandstärke) lichtgeschützt und thermisch isoliert aufbewahrt, und auf einer in zwei

Dimensionen bewegbaren Schüttelmaschine befestigt.

2.3. Reaktionstemperatur:

in allen Fällen wurde auf eine genaue Thermostatisierung verzichtet und die Ansätze bei gegebener Raumtemperatur belassen. Die Temperaturschwankungen waren am Präparat wegen der guten Isolierung $\leq \pm 1^\circ\text{C}$

2.4. Herstellung der Polymerlösungen:

Das kationische Polymere wurde grob eingewogen und in einem Meßkolben nach dem Thermostatisieren ($25 \pm 0.5^\circ\text{C}$) mit entgastem Wasser ($\text{pH} = 7 \pm 0.2$; Leitfähigkeit $< 1.0 \mu\text{S}$) aufgefüllt. Anschließend standen die Lösungen mehrere Tage, da es sich hier um die gleichen Ansätze handelte, die für die Aufstellung der UV-Eichgeraden verwendet wurden. Von daher war auch die Konzentration der Lösungen genau bekannt.

Da die Tatsache möglicher Konformationsänderungen nicht nachweisbar war, wurde auf das Alter der Lösungen nicht so sehr geachtet. Eine genaue Definition dieser Randbedingung war deshalb nicht möglich.

2.5. Vorbereitung der Tonproben:

Der Ton wurde in einem Wägegläschen grob eingewogen und über Nacht bei 105°C im Trockenschrank belassen. Anschließend wurde er im Exsikkator auf Raumtemperatur gebracht, unter Wasserausschluß belüftet und verschlossen gewogen. Dann wurde der Na-Montmorillonit (Ton) rasch in die vorbereiteten Polyethylenflaschen gegeben und die übergeführte Menge durch Rückwägung bestimmt. Die Toneinwaage wurde dann in 10 ml Wasser dispergiert.

2.6. Vermischung von Montmorillonitdispersion und Polymerlösung

Es wurde immer dieselbe Mischungsreihenfolge beibehalten. Die gewünschte Menge des Polymeren wurde entweder durch Zupipettieren der thermostatisierten und in ihrer Konzentration bestimmten Polymerlösung, oder durch Einwiegen einer definierten Menge der Polymerstammlösung (nach Eichung der Dichte) zugegeben. Anschließend wurde - soweit notwendig - mit entgastem Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

2.7. Trennmethoden:

Für die analytischen Bestimmungen mußte der Ton von der jeweiligen Lösung wieder abgetrennt werden. Hierbei ergaben sich die bereits genannten Probleme, weil die verwendeten Verbindungen z. T. hervorragende Stabilisatoren für Dispersionen, im vorliegenden Fall, für Montmorillonitdispersionen waren.

Als Trennmethoden standen die Zentrifugierung oder die Druckfiltration zur Auswahl. Beim Zentrifugieren wurde mit 6000 U/min gearbeitet. Nach 2 Stunden war eine ausreichende Menge einer klaren überstehenden Lösung entstanden, die für die photometrischen Analysen ausreichte. In anderen Meßreihen wurde nur 1 Stunde, jedoch bei 20 000 U/min gearbeitet.

Eine andere Möglichkeit bestand in der Druckfiltration. Dabei wurde die Lösung bei 2 bar Überdruck durch einen Membranfilter der Porenweite 0.05 μm gepreßt. Die Konzentration der austretenden Gleichgewichtslösung wurde wieder photometrisch bestimmt.

In weiteren Druckversuchen wurde als Filtermaterial ein maschenverstärkter Celluloseacetat-Membranfilter verwendet.

Der Druck wurde bis auf sechs bar erhöht, die Apparatur selbst erlaubte einen maximal zulässigen Arbeitsdruck von 10 bar.

Wie die verglichenen Ergebnisse in Abb. 36 zeigen, ergaben sich je nach Untersuchungsmethode recht unterschiedliche Adsorptionen; die Unterschiede betrugen $\pm 8\%$.

Bei der Untersuchung der Polymeradsorption findet man häufig sehr unterschiedliche Werte, je nach dem, ob man die Gleichgewichtskonzentrationen aus der klaren Lösung über einem Sediment oder einem Filtrat mit nur geringem Feuchtigkeitsgehalt im Filterkuchen bestimmte^{17,39)}. Daß bei derartig geringfügigen Unterschieden massive experimentelle Effekte in der Größenordnung von 50 bis 100 % auftreten konnten, erscheint auf den ersten Blick sehr verwunderlich. Es gibt dafür jedoch eine einfache Erklärung. In der verdünnten Suspension überwiegt eine tail-Adsorption, d.h. Adsorption unter Ausbildung großer tails. Auf mehrwertige Polymerkationen bezogen, würde das bedeuten, daß diese weniger in einer equivalenten, sondern mehr in einer equimolaren Form gebunden werden. Bei der freien Sedimentation und beim normalen Zentrifugieren bleibt diese Adsorbatstruktur mehr oder weniger unverändert erhalten. Trockensaugen oder -pressen des Gels erzwingt eine weitere Annäherung der Teilchen; aus dem mehr equimolaren Austausch wird ein mehr equivalenter, was mit einer Desorption verbunden ist. Diese Verhältnisse sind in der folgenden Abb. 35 schematisch dargestellt. Abb. 35a entspricht der Adsorption eines polymeren bis-Kations, Abb. 35b der Adsorption eines neutralen Makromoleküls.

Fehler durch Verdunstung, während der Trennung von Lösung und Sediment, können für die beiden Methoden - Druckfiltration und Zentrifugation - ausgeschlossen werden. Aufgrund der Ergebnisse kann gesagt werden, daß die Druckfiltration vorzuziehen ist. Bei der Zentrifugation mit sehr hohen Umdrehungszahlen (20.000 U/min) könnte sich nämlich eine zusätzliche Fraktionierung höherer Molmassen im Sediment überlagern.

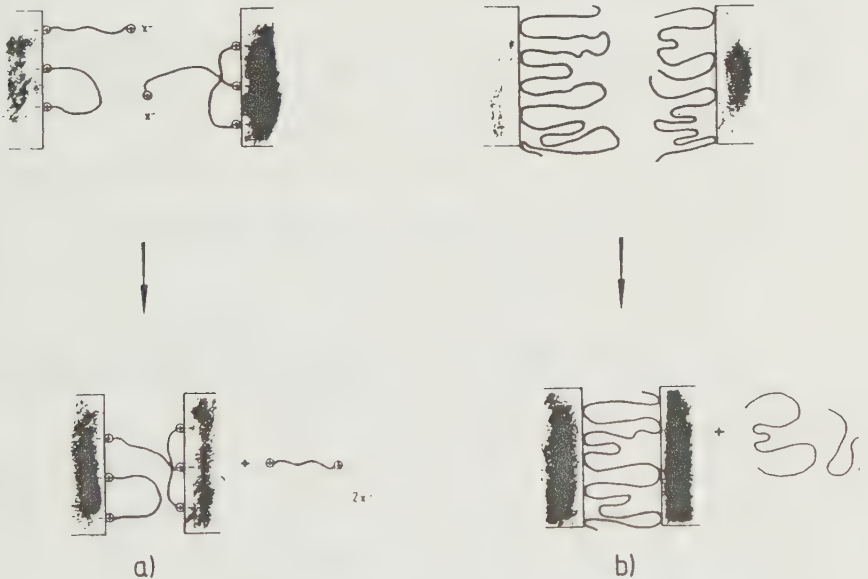


Abb. 35:a) Adsorption eines polymeren bis-Kations vor und nach der Druckfiltration
b) Adsorption eines neutralen Polymeren vor und nach der Druckfiltration

Die Erfahrungen mit den in Abb. 36 dargestellten Meßreihen und der Verwendung unterschiedlicher Einwirkungszeiten gaben einen ersten Hinweis auf kinetische Probleme der Gleichge-

wichtseinstellung. Die zeitliche Auflösung der Gleichgewichtseinstellung wurde im wesentlichen durch die Filtrationsdauer bestimmt. Sie betrug unter ungünstigen Bedingungen 2 bis 4 Stunden. Das Zentrifugieren erforderte vergleichbare Zeiten um für die Analyse ausreichende Mengen zu gewinnen. Für die Werte durch Zentrifugation bis zur konstanten Extinction der Gleichgewichtslösung wurden sogar bis zu sechs Stunden benötigt.

Die adsorbierten Mengen sind in der folgenden Abb. 36 gegen die Zeit (Abszisse) für die vier verschiedenen Trennmethode aufgetragen.

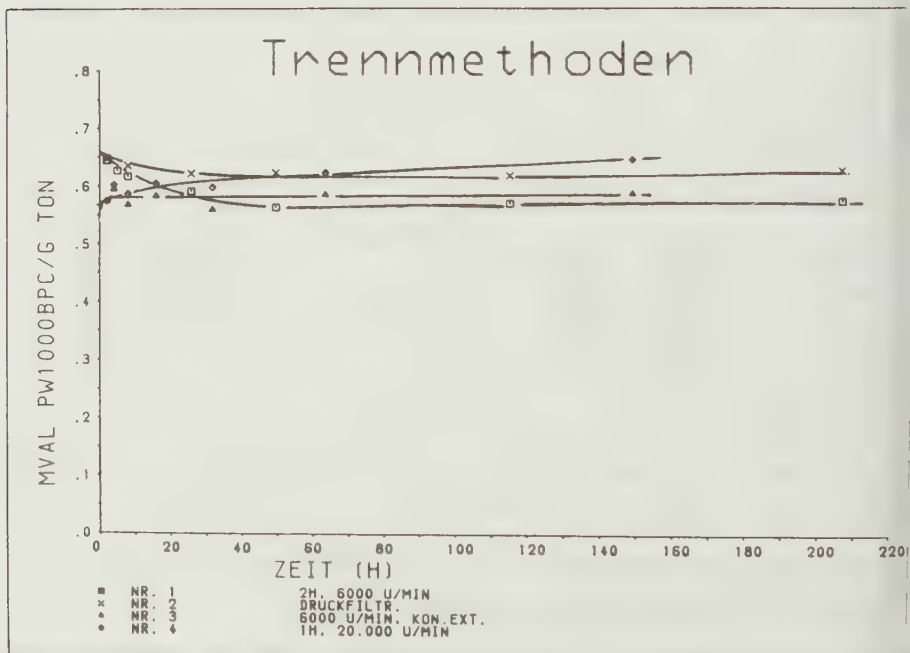


Abb. 36: Vergleich der Trennmethode an der Kinetik mit PW
1000 bpc;

2.8. Reaktionszeiten

Um bei Messungen von Eintauschisothermen gesicherte Ergebnisse zu erhalten, waren Informationen über die Kinetik erforderlich. Im vorhergehenden Abschnitt wurden bereits erste solcher Ergebnisse mit einer Probe der mittleren Molmasse 1000 dargestellt. Wegen der großen Entfernung der beiden kationischen Gruppen in den untersuchten Molekülen ist nicht auszuschließen, daß bei höheren Molmassen die Einstellung eines endgültigen Gleichgewichtes neben einer raschen, eine sehr langsame Komponente aufweist. Deshalb war die genauere Untersuchung der zeitlichen Gleichgewichtseinstellung von wesentlicher Bedeutung. Nach den an anderer Stelle diskutierten Ergebnissen erschien es zweckmäßig, unter Berücksichtigung eines Sicherheitszuschlages die Proben ca. 250 h zu equilibrieren.

2.9. Sedimentationsverhalten

Bei einer Vielzahl von Versuchen reichte der Austauschgrad oder die Molekülgröße nicht aus, um die Tondispersion zu stabilisieren. Hier trat - was diese Untersuchungen erleichterte - eine spontane Trennung in Sediment und klare überstehende Lösung auf. Das erreichte Sedimentvolumen scheint in systematischer Weise mit den Austauschverhältnissen zusammenzuhängen. Daher wurde auch das Sedimentvolumen gemessen. Dazu wurden die Ansätze nach der Entnahme aus der Schüttelmaschine und vor der analytischen Untersuchung für die Ermittlung der Eintauschisothermen vor Licht geschützt aufgestellt und der Ruhe überlassen. Das Sedimentvolumen wurde täglich abgelesen und gemessen und daraus die Sedimentationsdiagramme

erstellt. (Die Ablesegenauigkeit wurde durch die Ausbildung unebenener Grenzflächen herabgesetzt.)

Da sich nicht in allen Fällen scharfe Grenzflächen ausbilden, müssen zwei Grenzfälle unterschieden werden:

a) das voluminöse, gelartige Sediment war mit scharfer Grenzfläche gegen die klare überstehende Lösung abgegrenzt. Ein solches Sediment hielt im Fall der Eintauschisotherme A13 hartnäckig Gasblaseneinschlüsse fest.

b) die Grenzfläche war nicht mehr scharf ausgebildet, der überwiegende Teil grenzte sich noch scharf ab; ein kleiner Teil war aber über die Grenzfläche hinaus diffus, und mit nach oben abnehmender Konzentration verteilt. Derartige Systeme erscheinen teilgeflockt, dieser geflockte Anteil bildet eine scharfe Grenzfläche, ein geringer Teil zeigt dagegen Stoke'sche Sedimentation. Dieser Teil setzt sich wegen der geringen Teilchengröße sehr langsam ab.

Die Deutung des diffus sedimentierenden Anteils ist nicht einfach. Es könnte sich dabei um Teilchen handeln, bei denen der Kationenaustausch nur sehr geringe Grade erreicht hat, so daß im wesentlichen das Verhalten von nicht umgesetzten Na-Montmorillonit vorliegt. Es könnte aber auch sein, daß dieser diffus sedimentierenden Anteil besonders hohe Austauschgrade erreicht hat und durch die zusätzliche sterische Stabilisierung der dispergierten Teilchen bedingt wird. Die praktischen Beobachtungen sprechen dafür, daß der erstgenannte Mechanismus wahrscheinlich ist; denn diese uneinheitliche Sedimentation tritt bei geringen Austauschgraden in Erscheinung.

2.9.1. Einstellung des Gleichgewicht-Sedimentvolumens:

In allen Versuchsreihen wurde abgewartet bis sich die Höhe des Sediments über den Zeitraum eines Tages hinweg nicht mehr ändert. War dieser Gleichgewichtswert erreicht, wurde seine Größe als Gleichgewichts-Sedimentvolumen festgehalten. Die entsprechenden Werte sind in den Tabellen zu den Eintauschisothermen in der Spalte "Sed.-vol. (ml)" festgehalten.

Zunächst werden jedoch die kinetischen Meßreihen (K1 bis K3) behandelt:

3. Kinetische Meßreihen

Die Ergebnisse der photometrischen Bestimmungen werden in den Tabellen K1 bis K3 in der Spalte "PW 1000 bpc bzw. PW2/3000 bpm pro Ton in mval" zusammengefaßt.

Die Meßreihe K1 (siehe Abb. 37) zeigt ein typisches Ergebnis. Die Eintauschreaktion geht offensichtlich außerordentlich rasch. Überraschend ist, daß nach sehr kurzer Zeit etwas mehr adsorbiert wurde, als nach längerer Zeit, d.h. es mußte eine Art Desorption erfolgen. Eine solche wäre verständlich nach dem Schema der Abb. 35a, wenn zunächst ein partieller equimolarer Austausch erfolgte. Es müßte sich allerdings nicht zwangsläufig um eine inter-Teilchen-Wechselwirkung handeln, die Eliminierung equimolar eingetauschter Polymerkationen könnte auch auf der Oberfläche individueller einzelner Teilchen auftreten.

Verwunderlich ist, daß diese anfängliche Adsorption bei Eintauschmengen mit steigenden Molmassen nicht ansteigt, sondern immer weiter absinkt (siehe Abb. 37). Eine Erklärung könnte

darin liegen, daß bei der kleineren Molmasse wenig Raum für konformative Freiheitsgrade auf gleicher Oberfläche beansprucht wird. Bei sehr viel höheren Molmassen ist dann ein sehr viel größerer Volumenbedarf vorhanden.

Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn man die nach 100 bis 200 Stunden erreichten Endwerte betrachtet. Die Fraktionen mit Molmasse 1000 bzw. 2000 führten hier zu ähnlichen Werten; mit der Molmasse 3000 wird dagegen nur mehr die Hälfte des ursprünglichen Endwertes erreicht. Auch hier muß man besondere Annahmen zur Deutung machen (vgl.G)5., S. -142-)

Tab. K1: PW 1000 bpc + 100 mg Na-Montmorillonit

Startkonzentration: 0.085 mval/50 ml

Probe	Zeit (h)	Einwaage mg Ton	GG-Konzentration Ext. mval/ltr		PW 1000 bpc/g Ton in mval in mg	
1	2	97.5	0.191	0.435	0.649	365
2	8	100.4	0.186	0.424	0.636	358
3	26	99.9	0.201	0.459	0.622	350
4	50	97.0	0.213	0.487	0.623	350
5	116	100.1	0.203	0.464	0.618	347
6	208	100.4	0.193	0.440	0.628	353

Tab. K2: PW 2000 bpm + 50 mg Na-Montmorillonit;

Startkonzentration: 0.0461 mval/50 ml

Probe	Zeit (h)	Einwaage mg Ton	GG-Konzentration Ext. mval/ltr		PW 2000 bpm/g Ton in mval in mg	Filtr.- zt.(min)	
1	1	55.12	0.225	0.250	0.573	607	33
2	4	54.02	0.205	0.224	0.592	628	81
3	8	50.32	0.180	0.194	0.608	640	88
4	15	52.72	0.202	0.222	0.590	625	88
5	32	48.31	0.199	0.200	0.582	617	--
6	73	51.82	0.206	0.226	0.582	617	79
7	129	47.65	0.194	0.204	0.586	621	79
8	257	56.11	0.212	0.248	0.579	614	155

Tab. K3: PW 3000 bpm + 50 mg Na-Montmorillonit;

Startkonzentration: 0.0485 mval/50 ml

Probe	Zeit (h)	Einwaage mg Ton	GG-Konzentration Ext. mval/ltr		PW 3000 bpm/g Ton in mval	Filtr.- in mg	zt.(min)
1	8	55.7	0.279	0.640	0.296	462	87
2	25	53.5	0.282	0.650	0.299	467	92
3	50	53.7	0.282	0.650	0.298	465	107
4	110	53.8	0.278	0.640	0.307	480	125
5	144	55.0	0.279	0.642	0.298	465	207
6	195	54.9	0.279	0.642	0.298	465	162
7	289	54.2	0.282	0.650	0.295	461	205
8	502	53.1	0.279	0.642	0.309	483	150

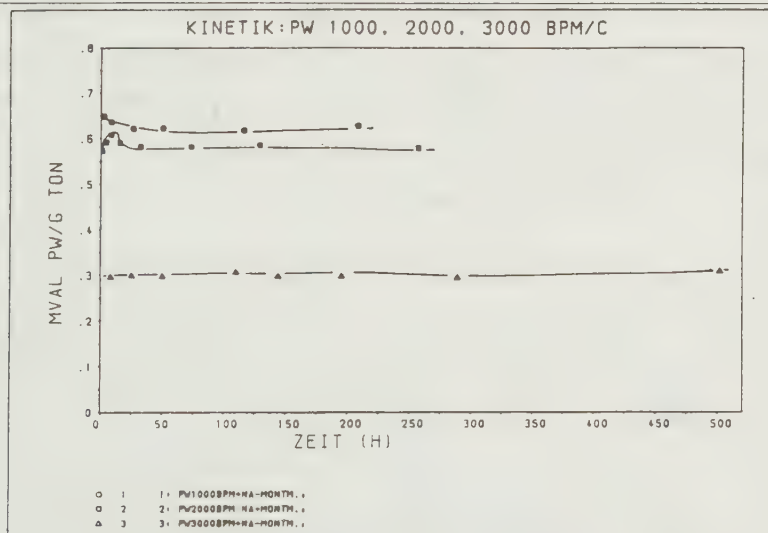


Abb. 37: Kinetik K1 bis K3

Zusammenfassend zeigt sich, daß nach relativ kurzer Reaktionszeit (Einwirkungsdauer) - von ca. 2 bis 10 h - die adsorbierten Mengen größer waren, als nach 20, 80 oder 100 h Einwirkungs-
dauer.

In den meisten Fällen war bereits nach 20 h ein konstanter Endwert erreicht.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurde die Reaktionszeit der Ein-

tauschothermen so gewählt, daß hinreichende Sicherheit vorlag, den Endwert zu erreichen.

4. Eintauschisothermen

4.1. Ergebnisse der Eintauschisothermen

Auf Grund der Erfahrungen der kinetischen Versuche wurden die Ansätze zur Aufnahme der Eintauschisothermen 250 Stunden lang zur Equilibrierung geschüttelt. Die Meßergebnisse (Ansatzmengen, photometrische Werte, Sedimentvolumina und Druckfiltrationszeiten) sind in den folgenden Tabellen A11, A12, A13, A21, A22, A31, A32 und A 41 zusammengestellt.

Tab. A11) 50 mg Na-Montmorillonit + PW 1000 bpc;

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. μ val/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW1000bpc/g Ton in mval in mg		Sed.- vol. (ml)
1	46.9	6.9	0.000	0.000	0.147	83	1
2	46.9	13.1	0.000	0.000	0.279	157	1
3	46.7	19.3	0.000	0.000	0.413	232	1
4	45.9	24.8	0.027	0.049	0.486	273	15
5	46.9	37.1	0.079	0.171	0.610	343	21
K1/6	100.4	85.0	0.193	0.440	0.628	353	--

:Die Werte mit Extinctionen ≥ 0.8 wurden durch Verdünnung in den Bereich ≤ 0.800 gebracht; dieser Verdünnungsfaktor wurde wiederum in die angegebenen Extinctionen hineinmultipliziert).

Tab. A12) 50 mg Na-Montmorillonit + PW 1000 bpm

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. µval/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW1000bpm/g Ton in mval in mg	Sed.- vol. (ml)	Dr.- ft.- zeit min
1	43.8	5.1	0.020	0.032	0.079	44	9
2	54.4	10.2	0.010	0.009	0.214	120	3
3	45.2	15.3	0.015	0.020	0.316	178	51
4	44.8	20.4	0.042	0.084	0.360	202	86
5	45.5	25.5	0.066	0.140	0.405	228	96
6	46.3	30.6	0.104	0.230	0.412	232	99
7	46.1	40.8	0.171	0.387	0.465	261	102
8	45.7	51.0	0.241	0.553	0.511	287	---

Tab. A13) 1 g Na-Montmorillonit + PW 1000 bpm

(Umsatz lt. UV-Eichgerade: ca. 75%; d.h. 50 % mono- liegen neben 50 % bis-Kation vor.)

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. µval/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW1000bpm/g Ton in mval in mg	Sed.- vol. (ml)
1	990.1	91	0.013	0.020	0.091	51
2	982.9	229	0.032	0.060	0.229	129
3	1040.6	458	0.649	1.500	0.366	206
4	1094.5	687	1.793'	4.180	0.436	245
5	983.1	916	3.650'	8.400	0.503	283
6	1026.9	1145	5.150'	11.76	0.541	304
7	874.7	1374	7.400'	17.06	0.594	334

Tab. A21) ca. 50 mg Na-Montmorillonit + PW 2000 bpc

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. μ val/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW2000bpc/g Ton in mval in mg		Sed.- vol. (ml)	Dr.- fl.- zeit min
1	49.9	10.2	0.000	0.000	0.204	217	2	4
2	50.6	20.5	0.003	0.056	0.350	372	2	38
3	48.5	30.7	0.072	0.155	0.471	500	10	90
4	49.8	41.0	0.146	0.329	0.492	522	10	107
5	49.0	61.5	0.304	0.701	0.539	572	14	114
6	49.1	82.1	0.466	1.083	0.569	606	8	94
7	50.3	102.6	0.630	1.469	0.579	618	9	74

Tab. A22) ca. 250 mg Na-Montmorillonit PW 2000 bpm

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. μ val/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW2000bpm/g Ton in mval in mg		Sed.- vol. (ml)	Dr.- fl.- zeit min
1	253.4	47.8	0.008	0.004	0.188	200	5	144
2	254.0	119.6	0.202	0.461	0.380	404	15	266
3	250.0	239.2	1.070	2.512	0.454	484	18	274
4	252.2	358.8	1.980	4.590	0.513	544	20	245
5	254.3	478.4	3.000	6.992	0.506	538	19	325

Tab. A31) ca. 250 mg Na-Montmorillonit PW 3000 bpm

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. μ val/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW3000bpm/g Ton in mval in mg		Sed.- vol. (ml)	Dr.- fl.- zeit min
1	243.6	20.7	0.004	0.001	0.085	133	4	697
2	242.8	50.8	0.030	0.056	0.198	309	8	153
3	239.9	103.6	0.298	0.687	0.285	445	15	305
4	242.2	155.4	0.665'	1.494	0.333	520	22	325
5	248.6	207.2	1.085'	2.483	0.334	522	20	320

Tab. A32) ca. 50 mg Na-Montmorillonit PW 3000 bpm

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. μ val/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW3000bpm/g Ton in mval in mg		Sed.- vol. (ml)	Dr.- fl.- zeit min
1	51.2	9.7	0.005	0.006	0.187	292	1	23
2	51.0	19.4	0.061	0.130	0.253	395	14	75
3	51.4	29.1	0.292	0.300	0.274	428	18	138
4	52.3	38.8	0.210	0.400	0.283	44	15	118
5	51.4	48.5	0.292	0.674	0.288	450	13	136
6	51.8	67.9	0.459	1.066	0.282	440	11	138
7	51.8	77.6	0.529	1.232	0.309	483	6	78
8	49.5	97.0	0.697	1.626	0.318	497	12	130

Tab. A41) ca. 50 mg Na-Montmorillonit PW 6000 bpm

Probe	Einwaage Ton in mg	Startkonz. µval/50 ml	Extinction der Gl.-gew.-lsg. Ext. mval pro Liter		PW6000bpm/g Ton in mval in mg	Druck- filtr.- zeit (min)	
1	47.6	3.7	0.005	0.002	0.076	232	25
2	53.0	9.3	0.028	0.052	0.126	385	124
3	52.1	18.6	0.101	0.222	0.144	440	191
4	52.2	27.9	0.174	0.404	0.147	450	198
5	52.6	37.2	0.253	0.580	0.156	477	145
6	51.6	46.5	0.330	0.762	0.163	499	155
7	53.4	55.8	0.409	0.946	0.159	486	169
8	54.5	74.5	0.560	1.304	0.171	523	172
9	52.0	93.1	0.717	1.674	0.185	551	215

Mit PW 6000 bpm stellte sich ein Endwert des Sedimentvolumens erst nach mehr als 500 Stunden ein. Die Sedimentation erfolgte zunächst diffus; erst nach ca. 400 h wurde eine scharfe Grenzfläche, Sediment/Dispersionsflüssigkeit sichtbar. Bei kürzeren Versuchszeiten wurden solche Systeme zunächst als Sole angesehen. Für mehrere Beispiele fehlen daher Angaben über Sedimentvolumina, weil die Beobachtung vor Einstellung scharfer Grenzflächen abgebrochen und mit der Weiterverarbeitung durch Druckfiltration bereits begonnen worden war. Aus diesem Grund taucht die Spalte "Sed.-vol." in obiger Tabelle nicht auf.

4.2. Zusammenfassung der Ergebnisse der Eintauschisothermen

Die Ergebnisse sind zum Teil sehr überraschend. Sie sind in der Abb. 38 vergleichend zusammengefaßt. Der Anfangsteil der Austauschisotherme ist in allen Fällen sehr steil, die Gleichgewichtskonzentration sinkt auf außerordentlich niedrige Werte, so daß die Meßgenauigkeit drastisch reduziert ist. Der weitere Ionenaustausch wird nach Erreichen von Werten zwischen 0.2 bis 0.4 mequ/g ungünstiger. Er nähert sich sehr zögernd dem Endwert. Ein quantitativer Kationenaustausch konnte in keinem Fall erzwungen werden. Dies hat weitgehende Konsequenzen für die Verwendung der Systeme als Modelle für eine reine loop-Stabilisierung.

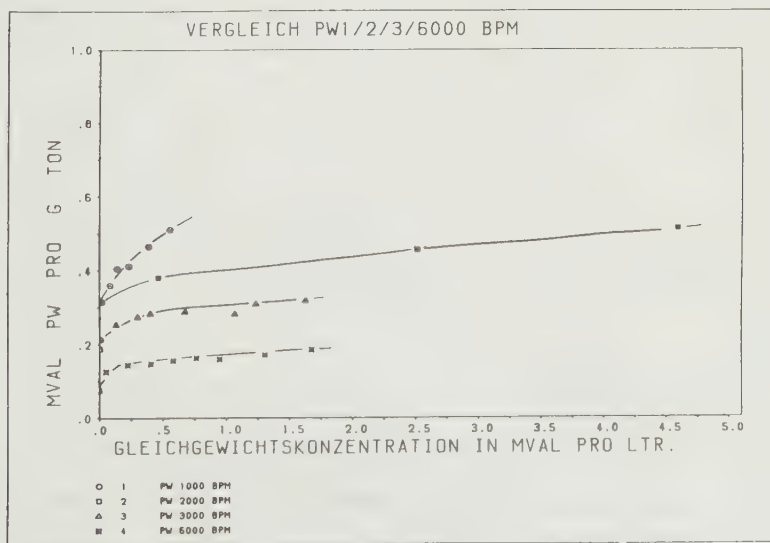


Abb. 38: Vergleich PW 1000 bpm, PW 2000 bpm, PW 3000 bpm und PW 6000 bpm

Ein Vergleich der maximal erzielten Austauschgrade zeigt, daß der erreichte Wert mit steigender Molmasse der Polymerkationen sinkt. Dies zeigen in Abbn.38 und 39, in welcher die Eintauschisothermen der vier flüssigextrahierten und der zwei ionenaustauschchromatographierten Molmassenfraktionen verglichen werden, die "Pseudoplateauwerte".

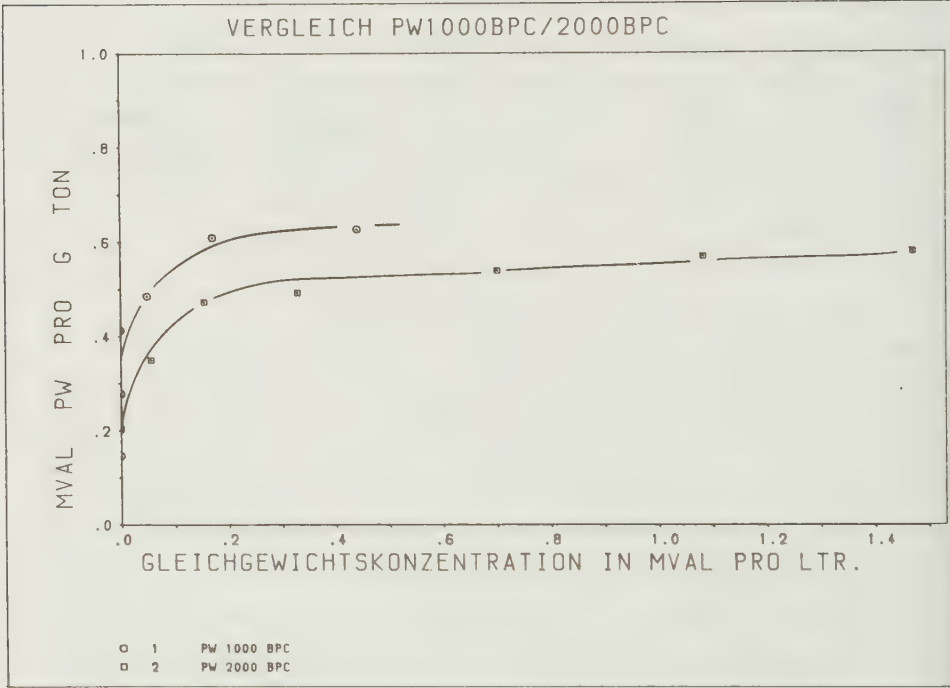


Abb.39: Vergleich PW 1000 bpc mit PW 2000 bpc

4.2.1. Einfluß des Reinheitsgrades

Offensichtlich hängen die erzielbaren Endwerte auch noch von der Homogenität der Polymerkationlösung ab, da mit dem ionenaustauschchromatographierten Produkten ein höherer Endwert der Austauschkapazität erreicht wird, wie mit dem nur flüssigextrahierten und nur zu ca. 70% umgesetzten PW 1000 bpm (siehe Abb. 40). Verständlich wird dadurch auch der Verlauf der Eintauschisotherme von PW 1000 bpm in Abb.38, die eine Abweichung in der Anfangsteilheit im Vergleich mit den anderen drei Molmassen zeigt. Diese Abweichung unterstreicht jedoch auch, daß die loop-Adsorption zumindest im Anfangsteil der Eintauschisothermen bevorzugt erfolgt.

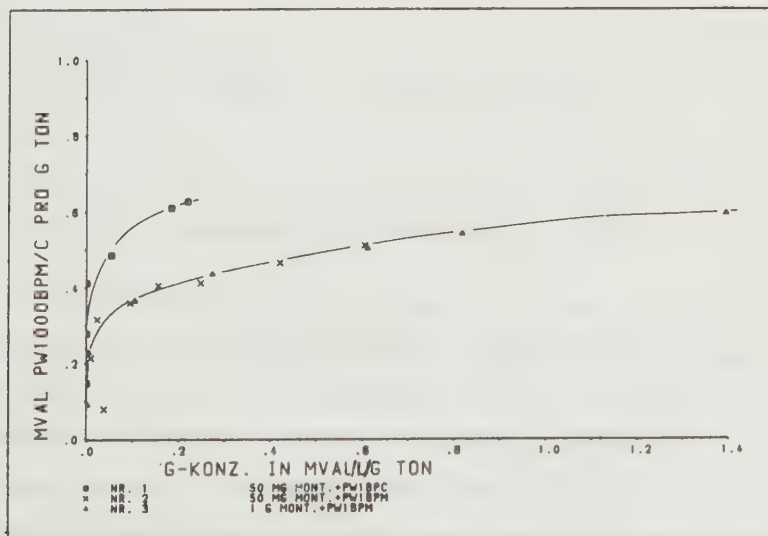


Abb.40: Vergleich zwischen PW1000bpc und PW1000bpm

Diese Abhängigkeit vom Reinheitsgrad wird durch die Ergebnisse in Abb. 41 erhärtet. In ihr sind die Eintauschisothermen mit PW

2000 bpc mit PW 2000 bpm verglichen. Die Eintauschisotherme mit chromatographiertem PW 2000 bpc liefert eine höhere Sättigungskonzentration (0.55 mequ/g Ton) wie das (flüssigextrahierte) PW 2000 dpm mit 0.46 mequ/g Ton (siehe Abb. 41).

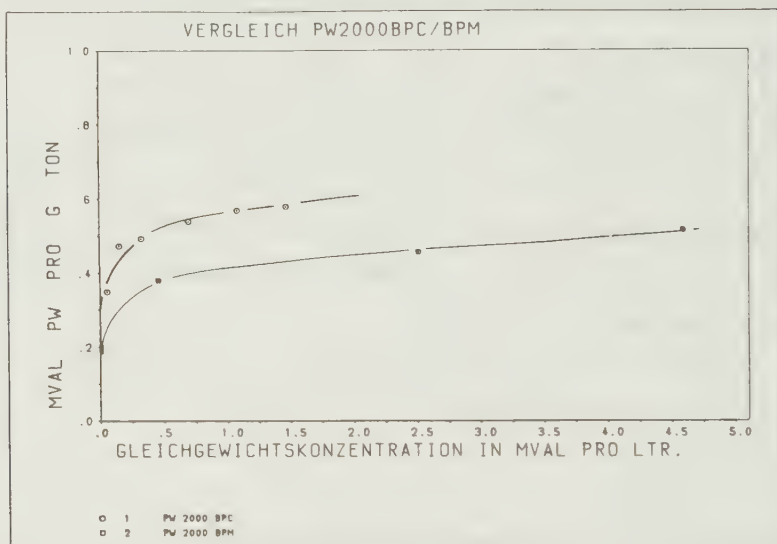


Abb. 41: Vergleich zwischen PW2000bpm und PW2000bpc

Ein Vergleich der verschiedenen Eintauschisothermen von flüssigextrahierten und ionenchromatographiertem Präparaten könnte allerdings durch die unterschiedliche Anionenart beeinflusst sein. Bei den ionenchromatographierten Verbindungen wurden grundsätzlich die Chloride, bei den flüssigextrahierten die Mesylate eingesetzt. Es könnte sein, daß Ionenpaarbildungen und equimolarer anstatt equivalenter Kationenaustausch hier wichtig wurden. Als weiterer Unterschied in den beiden Meßreihen ist zu berücksichtigen, daß im Falle von PW 2000 bpm mit einer unveränderten Molmassenverteilung bei den bis-Kationen gearbei-

tet wurde; Die Ionenaustauschchromatographie hat wahrscheinlich zu einer leichten Verschiebung in der Molmassenverteilung geführt.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen in der Abb. 38 spricht für einen derartigen Einfluß. Bei der Ionenaustauschchromatographie wird wahrscheinlich eine niedrigere Molmassenverteilung angereichert. Nach den Ergebnissen der Abb. 38 ist dann eine höhere Adsorption zu erwarten.

Grundsätzlich ist ein derartiges Verhalten ungewöhnlich. Man würde erwarten, daß bis-Kationen mit einem sehr viel höheren Equivalentgewicht fester gebunden werden, weil außer der beiden ionischen Gruppen in α - und ω -Stellung bei höheren Molmassen auch nichtionische Kontakte zu den festen Oberflächen möglich sein sollten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen genau das Gegenteil. Diese sprechen dafür, daß jedes Kation nur einen loop bildet, oder daß bei den niedrigen Equivalentmassen der equimolare Ionenaustausch stärker ins Spiel kommt.

4.2.2. Einfluß der Montmorillonit-Konzentration

Bei Änderung der Montmorillonitkonzentration aber gleicher Molmasse der bis-Kationen erhält man nahezu identische Austauschisothermen (Vergleiche Abb. 40, Isotherme mit PW 1000 bpm als polymeren Kation und a) je 1g Na-Montmorillonit, b) je 50 mg Na-Montmorillonit)

4.3. Überprüfung der Eintauschisothermen mit Modellen

Obwohl vom Mechanismus her ganz anders, lassen sich viele Ionenaustauschisothermen durch eine Gleichung beschreiben, die

einer Langmuir-Isotherme nahekammt. Im vorliegenden Fall konnte nicht von Anfang an davon ausgegangen werden, daß ein echtes Ionenaustauschgleichgewicht vorliegt. Es wäre auch möglich gewesen, daß die polymeren Kationen nur über den polymeren Hydrophilteil adsorbiert werden, ihre Ladung aber in die diffuse Ionendoppelschicht mit einbringen. Zudem könnten Natriumionen durch die Polyglykoetherkette komplexiert und im Schichtzwischenraum immobilisiert werden. Daher wurden alle Isothermen darauf geprüft, ob sie sich besser als Freundlich- oder als Langmuir-Isothermen beschreiben lassen. Die Ausdrücke

$$b = b_0 \cdot c / (c + a); \text{ und} \quad (13)$$

$$b = a \cdot c^n; \quad (14)$$

für die Langmuir-Isotherme und die Freundlich-Isotherme, mit $b =$ adsorbierte Menge/g Adsorbens, $c =$ Gleichgewichtskonzentration, $b_0 =$ maximal adsorbierter Menge /g Adsorbens, a und $n =$ empirische Konstanten, lassen sich einfach linearisieren.

Für die Langmuir-Isotherme erhält man $1/b = 1/(b_0) + a/(b_0 \cdot c)$, für die Freundlich-Isotherme die Beziehung $\ln b = \ln a + n \ln c$.

In Tab. 17 sind für die beiden Geradengleichungen die Achsenabschnitte b_0 bzw. $\ln a$, die Steigungen b_0/a bzw. n und die Korrelationskoeffizienten r^2 aufgeführt. Es zeigt sich überraschend, daß für die Adsorption der bis-Kationen mit niedrigen Molmassen keine signifikanten Unterschiede bestehen, in der Mehrzahl liefert aber die Freundlich Gleichung etwas bessere Übereinstimmungen.

Auch wenn man davon ausgeht, daß die Beschreibung einer Ionenaustauschreaktion sowohl nach Langmuir, wie auch nach Freundlich nur eine grobe Näherung darstellen kann, kann man doch eine

sinnvolle Diskussion aufbauen. Da für einen equivalenten Kationenaustausch ein eindeutiger Sättigungswert existiert, sollte hier die Langmuirisotherme eine bessere Näherung liefern. Theoretisch setzt eine Langmuiradsorption voraus, daß die adsorbierten Moleküle alle mit der gleichen Energie gebunden werden. Sinngemäß müßte man dann übertragen, daß alle Ionenaustauschpositionen energetisch equivalent und Nachbarschaftseffekte weitgehend vernachlässigbar sind. Zur Freundlichisotherme gelangt man, wenn man für die Adsorptionseenthalpie ein breites Spektrum annimmt. Eine solche Energieverteilung könnte bei ansonsten gleichwertigen Positionen über Nachbarschaftseffekte bewirkt werden. Solche Nachbarschaftseffekte könnten sich auch bei der Kationenaustauschreaktion mit den höhermolekularen bis-Kationen besonders stark bemerkbar machen. Dieser groben Näherung entspräche der Befund, daß gerade bei höheren Molmassen (PW 3000 und PW 6000) die quadratischen Korrelationskoeffizienten der Linearisierung nach Freundlich bessere Werte ergeben.

Starke Nachbarschaftseffekte könnten aber auch dazu führen, daß der Kationenaustausch nur noch teilweise equivalent, dafür mehr equimolar verläuft. Für den equimolaren Anteil müßte aber dann eine Equivalentmenge von Anionen in der Nähe der Montmorillonitoberfläche gebunden werden. Ein derartiges Verhalten sollte sich als Anionenadsorption bemerkbar machen.

Es sollte aber auch bei der Auswertung nach Langmuir in dem Wert $b=b_0$ erkennbar werden, denn $b=b_0$ gibt die maximale Austauschkapazität an. In der Praxis wurde aber auch die maximale Austauschkapazität von Montmorillonit nicht erreicht.

Tab. 17: Parameter der Geradengleichungen für den Freundlich- bzw. Langmuirtyp

Polymer- kation	Tonmenge in mg	Geradengleichung nach Langmuir			Geradengleichung nach Freundlich		
		Achsen- abschn. b	Steil- gung b/a	Korr.- Koeff. r ²	Achsen- abschn. ln a	Steil- gung n	Korr.- koeff. r ²
PW1bpc	50	-----	-----	-----	---	---	-----
PW1bpm	1000	0.452	45.66	0.9523	.559	1.69	0.9333
PW1bpm	50	0.502	5.67	0.9861	.478	1.44	0.9138
PW2bpc	50	0.574	15.89	0.9816	.564	1.91	0.9253
PW2bpm	250	0.458	79.55	0.9659	.101	1.99	0.9932
PW3bpm	250	0.278	122.01	0.9560	.175	1.72	0.9894
PW3bpm	50	0.286	268.87	0.8819	.191	2.58	0.9724
PW6bpm	50	0.155	73.55	0.9222	.577	2.10	0.9789

5. Chloridadsorption

Wie bereits erwähnt, sollte sich ein partieller equimolarer Ionenaustausch durch die gleichzeitige Bindung von Anionen an der Tonoberfläche bemerkbar machen. Entsprechende Ergebnisse

Tab. 18: Chloridwerte zur Eintauschisotherme A11

adsorbiertes Chlorid in mval/g Ton	PW1000bpm in mval/g Ton	Differenz Chlorid- Pyr.gr.
0.063	0.279	0.216
0.000	0.413	0.418
0.130	0.486	0.356
0.240	0.610	0.370
0.413	0.628	0.215

sind in der Abb. 42 zusammengefaßt. Die Ergebnisse der Kurve 1 wurden über die Pyridiniumgruppenbestimmungen erfaßt (siehe Tab. A11). Kurve 2 charakterisiert die gebundene Chloridmenge

(siehe Tab. 18). Gleichzeitig sind auch die Differenzen zwischen chlorid- und pyridiniumgebundenen Anteilen eingetragen.

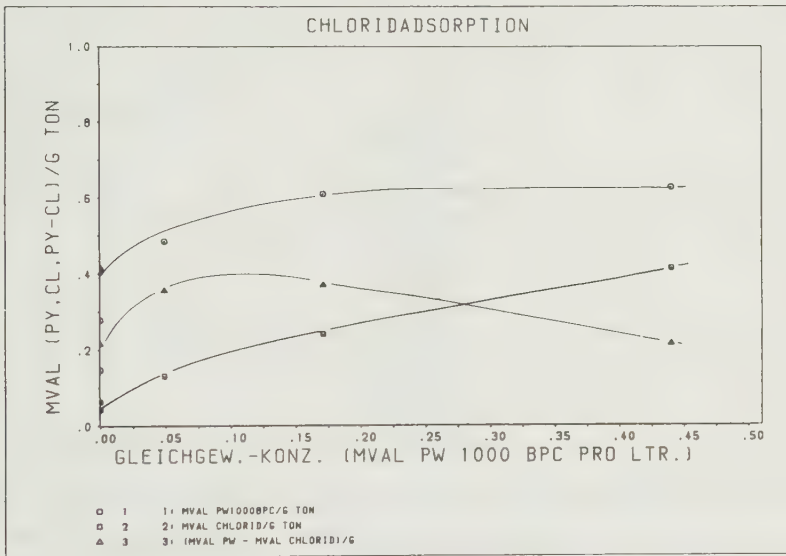


Abb. 42: Chlorid- und Polymerkationadsorption von PW1000bpc im Vergleich

Nach den klassischen Vorstellungen muß sich aus der Differenz dann diejenige Menge an Kationen ergeben, die als bis-Kation gebunden ist. Wie Kurve 3 für diese Differenz zeigt, nimmt dieser Wert mit steigender Gleichgewichtskonzentration in der Lösung stark ab. Dies spricht dafür, daß bei einem Unterangebot an bis-Kationen, alle eingetauschten Ionen als bis-Kationen und damit auch zwangsläufig unter loop-Bildung gebunden werden. Mit steigender Gleichgewichtskonzentration scheinen mehr und mehr loops in tails übergeführt zu werden. Für nur mehr ca. 25% der Austauschkapazität bleibt mit Sicherheit eine Kationenbindung in loop-Form erhalten. Schematisch läßt sich also dieser Kationen-

austausch durch folgendes Bild darstellen (Abb. 43).

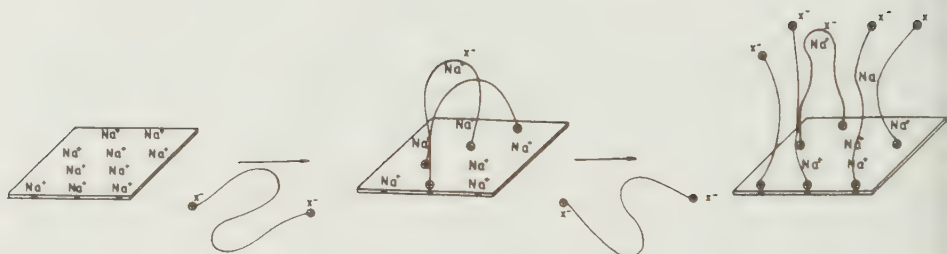


Abb. 43: loop-Bildung und "Verdrängung" durch tails mit steigender Gleichgewichtskonzentration

Equivalenten und equimolaren Kationenaustausch ^{68,69)} treten also nacheinander auf. Die Aufteilung auf beide Mechanismen hängt von der Gleichgewichtskonzentration ab. Diese Art der Deutung ist aber nicht zwingend.

5.1. Interpretation der Ergebnisse der Chloridadsorption

Die adsorbierte Chloridmenge, die einem equimolaren Austausch entspricht, ist erheblich. Sie stellt stark in Frage, ob das verwendete System überhaupt zum Studium der loop-Adsorption geeignet ist. Die oben gegebene Erklärung für die Chlorid-Bindung muß aber nicht korrekt sein. Es bestünde auch die Möglichkeit, daß die bis-Kationen in allen Fällen in einer äquivalenten Kationenaustauschreaktion die Oberflächenplätze besetzen. Durch die Komplexbildungseigenschaften der Polyethylenglykol-Ethergruppierungen könnten die ausgetauschten anorganischen Kationen in der Polymerschicht komplexiert bzw. stark immobilisiert werden. In der Abb. 44 ist ein Strukturvorschlag

für eine Kationenimmobilisierung über eine Polyethylenglykol-Komplexierung schematisch dargestellt. Auch in diesem Falle müßten Anionen zum Ladungsausgleich mit an die Oberfläche gebunden werden. Schematisch ist dieses Verhalten in der Abb. 45 dargestellt:

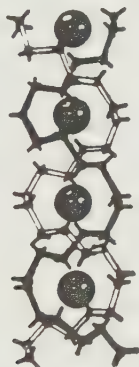


Abb. 44: Strukturmodell eines helicalen Polyethylenglykol-Kationen-Komplexes⁶³⁾

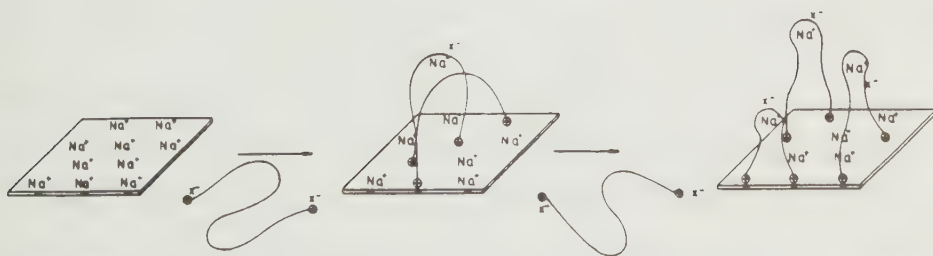


Abb. 45: bevorzugte loop-Bildung bei gleichzeitiger Komplexierung anorganischer Kationen

Man könnte auch diskutieren, daß durch die Polyglykolether Anionen maskiert bzw. fixiert werden. Vordergründig müßte man erwarten, daß eine solche Reaktion keine Rolle spielt, weil man den Ethersauerstoffen eine negative Partialladung zuordnen muß,

und es damit günstiger wird, daß bevorzugt ein Kation und nicht ein Anion mit ihnen koordiniert wird. Auf der anderen Seite darf man nicht vergessen, daß entweder durch Protonenanlagerung an den Sauerstoff positive Partialladungen entstehen, oder auch durch die in den Polyglykolethern anscheinend acideren Methylen-
gruppen ⁷⁰⁾ Wechselwirkungen mit Anionen möglich werden. Von den praktischen Erfahrungen her scheint aber ein solcher Mechanismus weniger wahrscheinlich als die Komplexbildung mit Kationen geeigneter Größe. Eine simultane Bindung von Kationen und Anionen, also eine simple Salzadsorption erscheint dagegen nicht so ungünstig wie eine reine Anionenfixierung.

Einen Beitrag zu dieser Diskussion kann die elektrophoretische Beweglichkeit liefern: in der wässrigen Suspension des als Ausgangssubstanz verwendeten Na-Montmorillonits wanderten die Silicateilchen zur Anode. Nach dem Kationenaustausch mit den bis-pyridinium-Kationen war die Wanderungsgeschwindigkeit gefriergetrockneter, redispergierter Proben außerordentlich gering. Die Silicateilchen verhielten sich so, als ob ihre Nettoladung praktisch Null wäre. Für diese Beobachtung - keine Wanderung im elektrischen Feld - gibt es zwei Deutungsmöglichkeiten:

1) Die bis-pyridinium-Kationen ersetzen alle austauschfähigen Na^+ - Ionen; als Kationen mit ausgeprägtem Tensidcharakter sitzen sie quantitativ in der Sternschicht, so daß keine nach außen wirksame Ladung übrigbleibt.

Gegen diese Deutung sprechen allerdings die Beobachtungen, daß
a) der Kationenaustausch nicht quantitativ erfolgt ist, und damit noch Na^+ - Ionen sich als Gegenionen in der diffusen

Ionendoppelschicht aufhalten müßten; und b), daß die Chloridfixierung, die ja auch eine Oberflächenladung bewirken könnte, eine endliche elektrophoretische Beweglichkeit erzeugen müßte.

2) Die Polymerkationen fixieren über die Ethersauerstoffe in gleicher Menge Na^+ - und Cl^- -Ionen. Zusammen mit den bis-pyridinium-Gruppierungen in der Sternschicht könnte das eine formal neutrale Oberflächenladung ergeben. In diesem Falle wäre auch die Bindung der Cl^- -Ionen befriedigend gedeutet. Diesen Befund stützt auch die Beobachtung, daß eine Mischung aus reinem Polyethylenglykol mit Na-Montmorillonit nicht im elektrischen Feld wandert.

Eine Variante der zweiten Deutung könnte darin bestehen, daß die unter 2) genannten Verhältnisse nur an der äußeren Oberfläche vorliegen. Ein Teil der eingetauschten Kationen könnte den Zugang zu den innerkristallinen Schichtzwischenräumen blockieren, so daß die dort gebundenen austauschfähigen Kationen nach außen nicht mehr wirksam werden können. Mit dieser Deutung könnte man auch erklären, daß die formale Ladungsneutralität nach außen hin in Erscheinung tritt, obwohl bei weitem noch kein quantitativer Kationenaustausch vorliegt. In diesem letzteren Falle sollten Röntgenaufnahmen der Präparate Hinweise auf zwei Phasen geben. Im vorhergehenden Abschnitt wurde bei der loop-Ausbildung versucht, die zusätzliche Chloridbindung dadurch zu deuten, daß Na^+ -Ionen fixiert werden und Chloridionen als austauschfähige Gegenionen gebunden werden, bzw. mit fixiert werden. Findet umgekehrt keine Komplexbildung statt, müßte der Na^+ -Gehalt der Gleichgewichtslösung steigen.

Untersucht man die Proben auf den Na^+ -Gehalt hin (AAS), stellt

man bei der Eintauschisotherme mit PW 2000 bpm (Abb. 46a) und PW 3000 bpm (Abb. 46b) eine Abnahme der Na^+ -Konzentration mit Zunahme der adsorbierten Menge fest. Dieser Befund stützt die Modellvorstellung von Abb. 45, wenn auch ein Vergleich der absoluten Na^+ -Konzentration wegen der Allgegenwart dieses Elementes, z.B. im verwendeten Lösungsmittel nicht möglich ist. Der weitere Verlauf mit zunehmender Gleichgewichtskonzentration in der Abb. 46b zeigt, daß dieses Verhalten nicht so einfach interpretierbar ist, da bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen wieder eine Zunahme der Na^+ - Konzentration vorzuliegen scheint. Dieses Verhalten wäre jedoch auch mit einer zunehmenden Konkurrenzkomplexierung durch Polyethylenglykole, die sich in der Gleichgewichtslösung befinden, einfach zu erklären.

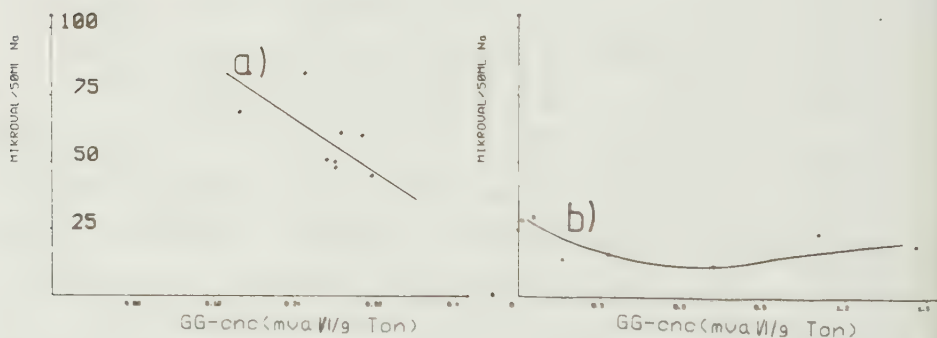


Abb. 46: Na^+ -Gehalt in der Gleichgewichtslösung als Funktion der Gleichgewichtskonzentration an den bis-pyridinium-Kationen PW 2000 bpm a) und PW 3000 bpm b).

Zur weiteren Interpretation ist noch ein Meßergebnis wichtig: die Anordnung der Polymerkationen im Schichtzwischenraum.

Es wäre nämlich auch noch denkbar, daß hier zwei grundsätzlich unterschiedliche Anordnungen an der äußeren Oberfläche und im Schichtzwischenraum vorliegen. Vor einer weiteren Diskussion sollen zunächst die Ergebnisse der röntgenographischen Schichtabstandsmessung besprochen werden.

6. Röntgenographische Untersuchungen der Intercalationskomplexe mit Hilfe der Zählrohrmethode

Als Apparatur wurde ein Phillips Pulver-Diffraktometer mit Cu-K α -Strahlung benutzt. (Blenden zwischen 1/12 bis 1/2°.)

6.1. Grunddaten der polymeren bis-Kationen

Gefunden wurden neben einer Reihe von vielen breiten und intensitätsschwachen Reflexen, die nicht tabelliert werden sollen, für jede Verbindung zwei intensive Reflexe mit nahezu konstanter Position auf der 2 θ -Achse. Deren Lage stimmt jedoch nicht mit den Literaturdaten (1,8 längs und 4 Å senkrecht zur in all-anti Konformation ausgebildeten Polyethylenglykolkette ⁷¹⁾ überein. Vielmehr stimmen die beobachteten Abstände überraschend genau mit Werten überein, die Luck ⁷²⁾ an einem p-Isoocetylphenol-60-ethylenoxid (3.83 und 4.64 Å) und andere ⁷³⁾ an Tallölethylat fanden.

Halos, wie sie bei Beugungsaufnahmen amorpher Polymere auftreten, konnten v.a. bei PW 1000 bpm und PW 2000 bpm registriert werden.

Für PW 1000 fand man im Zählrohrdiagramm einen long-spacing-Abstand von 74 Å, der der Gesamtkonturlänge einer mäanderförmig geordneten Kette entsprechen könnte. Die höheren Molmassen zeigten keine derartigen Reflexe, was aber auch apparative

Gründe haben kann, da dafür 2θ -Winkel $< 0.7^\circ$ beobachtet werden müßten.

Die einzelnen Werte sind in Tab. 19 zusammengefaßt:

Tab. 19: d-Werte ($\text{\AA}$) und 2θ - Winkel ($^\circ$) für die freien Polyethylenglykole und die davon abgeleiteten bis-Kationen als Mesylate (bpm) und Chloride (bpc)

Molmasse Poly- wachs	-glykol		bpm		bpc	
	2θ	d-Wert	2θ	d-Wert	2θ	d-Wert
1000	23.2	3.83	23.2	3.83	----	----
1000	19.0	4.64	18.7	4.73	----	----
2000	23.1	3.84	23.1	3.81	23.1	3.83
2000	19.0	4.66	18.8	4.70	18.8	4.71
3000	23.2	3.83	23.2	3.83	23.2	3.81
3000	19.1	4.64	19.1	4.64	19.1	4.64
6000	23.2	3.83	23.1	3.84	----	----
6000	19.0	4.65	19.0	4.66	----	----

6.2. Probenpräparation

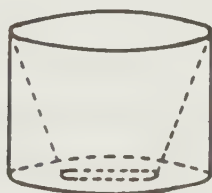
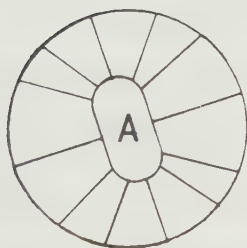
Die Probenpräparation erfordert bei den feuchten Präparaten einen gewissen Aufwand. Die Filtrerrückstände der Druckfiltration wurden bis zur pastösen Konsistenz abgepreßt, in den Probenträger präpariert, mit Wasser angequollen (ca. 10 min) und die überstehende Masse abgehoben.

Mit Mylarfolie abgedeckt, wurde die Probe endgültig geglättet und geröntgt.

6.2.1. Probensammlung bei geringen Mengen

Bei geringen Mengen wurde die Probe zunächst über eine speziell für diesen Zweck gebaute, trichterartige Verengung auf einem

Membranfilter gesammelt. Der freie Querschnitt am unteren Ende des Trichters entsprach ungefähr der Ausleuchtung der Probe durch den Röntgenstrahl (Abb. 47).



a) Aufsicht

b) Seitenansicht

Abb. 47: trichterartige Verengung, a) in der Aufsicht, und b) in der Seitenansicht: die kreisrunde Öffnung des Aluminiumzylinders verengt sich konisch nach innen, über eine Höhendifferenz von 30 mm bis zum Öffnungsquerschnitt A. (Miniaturmodell eines Fußballstadions).

Das Präparat wurde anschließend für die Röntgenaufnahme direkt montiert. Um Veränderungen zu vermeiden wurde auch hier Mylarfolie eingesetzt.

Aufnahmen mit und ohne Mylarfolie zeigten Unterschiede in der Lage der Beugungsreflexe. Ohne Mylarfolie konnte die Probe rascher austrocknen, Wasser aus dem Schichtzwischenraum entweichen und der Schichtzwischenraum erniedrigt werden.

Es ist klar, daß eine durch den Meßvorgang verlängerte Verdunstungszeit in einer Änderung der Reflexlagen zum Ausdruck kommen mußte.

Ein zweites Handicap ergab sich aus der Tatsache, daß aus apparativen Gründen Lage und Intensität der kritischen Reflexe nicht permanent registriert werden konnten. Dies hing z.T. damit zusammen, daß die Präparate austrockneten, während des Trockenprozesses starke Schwindungen zeigten und somit je nach Zeitpunkt der Röntgenuntersuchungen unterschiedliche Ergebnisse lieferten. Die Schwindung führte zu einer von der ursprünglichen Präparation abweichenden Oberfläche und damit auch zu einer unterschiedlichen Qualität der Beugungsbilder.

Diese Wanderung der Reflexlagen verstärkte sich mit zunehmender Standzeit, wenn die Proben unverschlossen stehen blieben und verhältnismäßig rasch austrocknen konnten.

Da häufig die Intensität der Reflexe, bei gleichzeitig großer Halbwertsbreite zu gering war, mußte immer wieder nachpräpariert werden, um (mehr durch Zufall bedingt) einen auswertbaren Zustand festzuhalten.

6.3. Ergebnisse der Zählrohraufnahmen der dargestellten Proben

6.3.1. Kinetik

Die Proben wurden in vier verschiedenen Trocknungsstufen zwischen $0.5^{\circ} < 2\theta < 12^{\circ}$ vermessen:

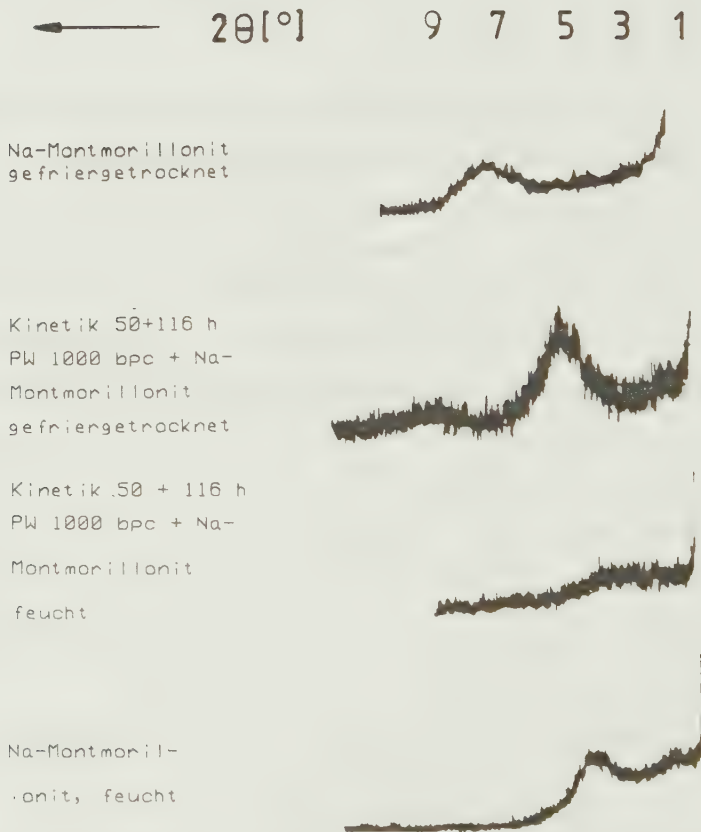
1. Feuchte Proben, wie man sie durch Druckfiltration erhält, mit und ohne Mylarfolie. Sie weisen kaum auswertbare Reflexe auf. Es zeigen sich in allen Fällen breite Beugungsbereiche,

die zwischen $0^\circ < 2\theta < 6^\circ$ liegen. Sie werden in der Abb. 49 dargestellt.

2. salzfrei gewaschene und gefriergetrocknete Proben;
3. im Hochvakuum 20 h bei 65°C getrocknet, nachpräpariert und erneut getrocknet, dann gemessen;
4. im Hochvakuum, bei 105°C getrocknet, nachpräpariert und erneut getrocknet;

Um die Ionenaustauschreaktion weiter zu belegen, und vom Verhalten des Na-Montmorillonits im Röntgenstrahl abzugrenzen, wird im nächsten Diagramm der umgesetzte Ton, hochvakuumtrocken und feucht einem Präparat mit Na-Montmorillonit gegenübergestellt. Eine Ähnlichkeit der feuchten Diagramme ist erkennbar, trockener Na-Montmorillonit, mit einem 2θ -Wert von ca. 7° unterscheidet sich jedoch erheblich vom Beugungsdiagramm des trockenen Polymerkomplexes (Abb. 48).

Abb. 48: Vergleich zwischen Na-Montmorillonit und feuchten Polymer-Montmorillonit-Proben



In den folgenden Abb. 49-51 ist im linken unteren Bildabschnitt die Lage der Proben auf der Zeitachse gegen die adsorbierte Menge, rechts die dazugehörigen Zählrohrdiagramme dargestellt.

Abb. 49: Zählrohrdiagramme zur Kinetik PW 1000 bpc + Na-Montmorillonit, feuchte Proben

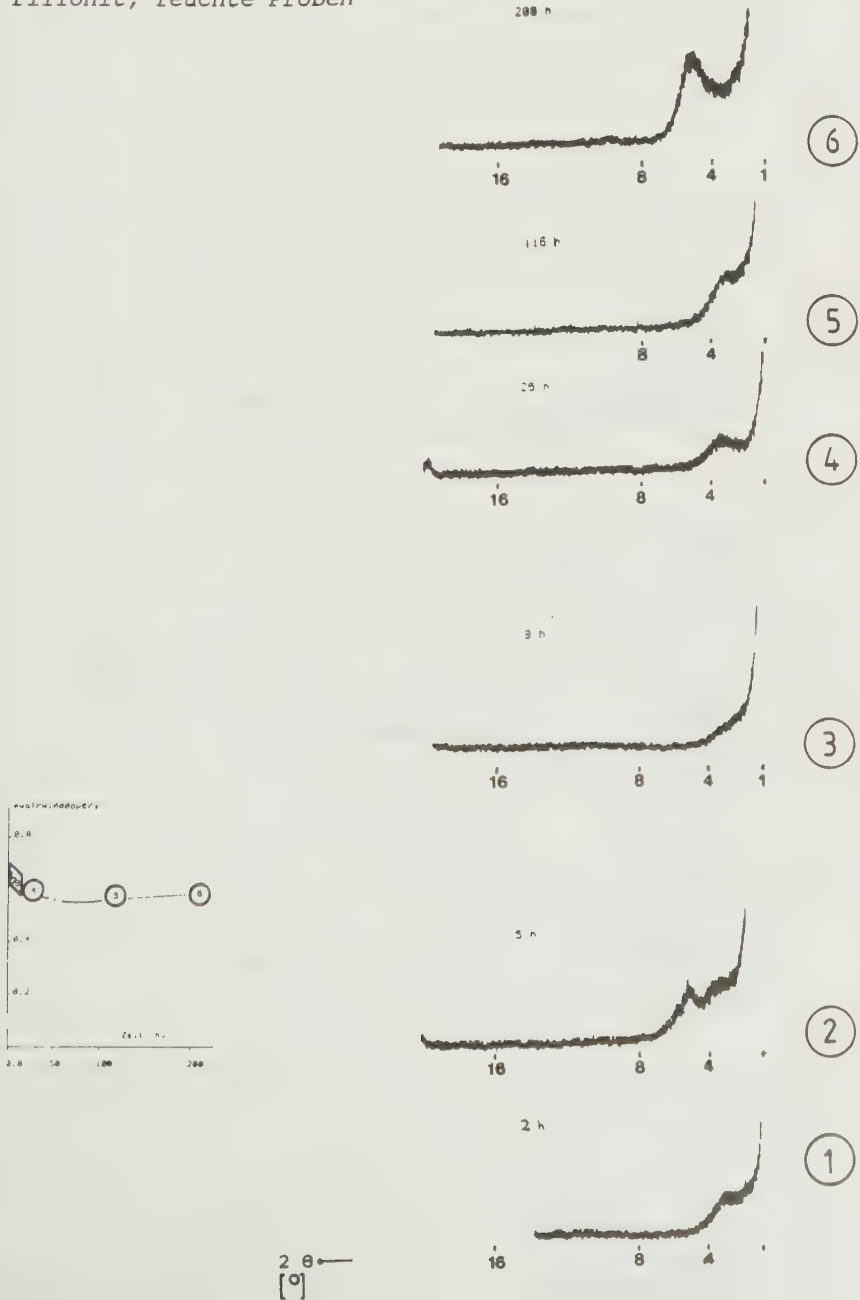


Abb.50: Zählrohrdiagramme zur Kinetik PW 1000 bpc + Na-Montmorillonit, gefriergetrocknete Proben

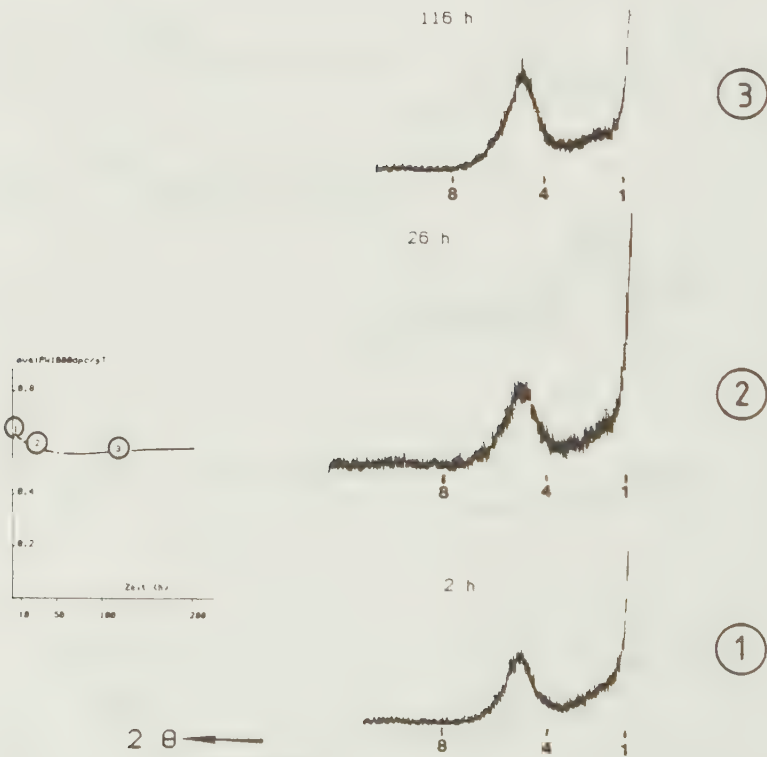
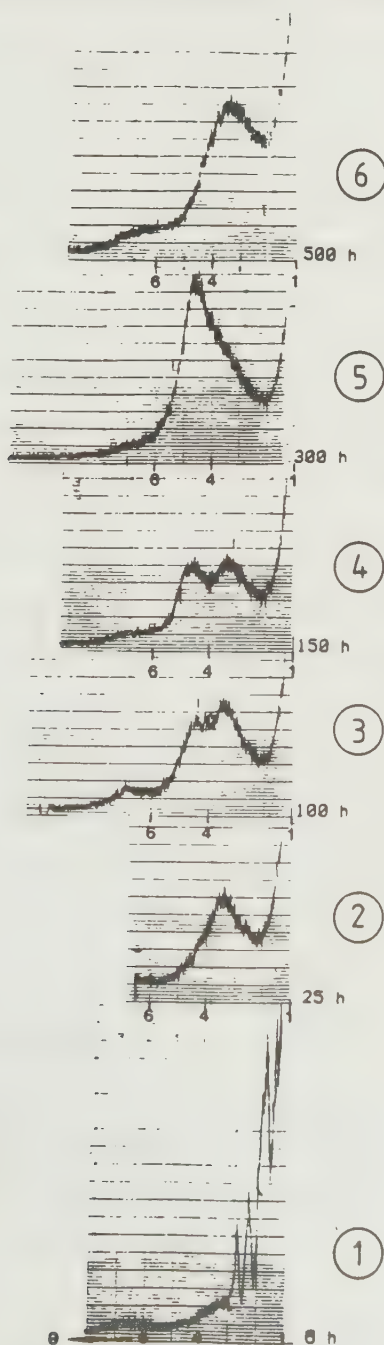


Abb.51: Zählrohrdiagramme zur Kinetik PW 3000 bpm + Na-Montmorillonit, feuchte Proben



6.3.1.1. Ergebnisse der Zählrohraufnahmen und ihre Bewertung

6.3.1.1.1. PW 1000 bpc: feuchte und getrocknete Proben

Die dargestellten Zählrohrdiagramme der feuchten Proben weisen zwar z.T. auswertbare Reflexe auf, zeigen jedoch keine mit der Reaktionszeit in Einklang zu bringende Tendenz auf (Abb. 49).

Die Lagen der nach den verschiedenen Trocknungszuständen erhaltenen Reflexe unterscheiden sich nicht voneinander. Stellvertretend für die erhaltenen Beugungsdiagramme wird die Reihe der bei 105°C im Hochvakuum getrockneten Proben mit den feuchten Proben verglichen. Die getrockneten kinetischen Ansätze weisen alle dasselbe Beugungsmaximum bei $4.8^\circ < 2\theta < 5.0^\circ$ auf; dies entspricht einem Schichtabstand von ca. 17.7–18.5 Å (Siehe Abb.50). Bei der Trocknungstemperatur von 105°C konnte Sublimation eines farblosen Materials beobachtet werden, welches als Pyridiniumhydrochlorid identifiziert wurde.

6.3.1.1.2. PW 3000 bpm: feuchte Proben

Auffallend in den dargestellten Zählrohrdiagrammen der Kinetik mit PW 3000 bpm sind drei Punkte (Abb.51):

- 1) die ungewöhnlich vielen und mit keiner weiteren Probe vergleichbaren scharfen Reflexe der Teilabbildung 1; daneben findet sich jedoch auch ein breiter Beugungsbereich in ähnlicher Position, wie auf den anderen Zählrohrdiagrammen;
- 2) die Tendenz in den Teilabbildungen 2 bis 5 "stufenweise" in einen niedrigeren Schichtabstand überzugehen;
- 3) die Umkehr der unter 2) beschriebenen Tendenz an Tlabb. 6 zu niedrigeren Schichtabständen.

Eine Deutung dieser Verhältnisse fällt schwer, auffallend ist

jedoch, daß die Veränderung der Beugungslagen von Tlabb. 2 bis 6 in etwa dem Verlauf der Druckfiltrationszeiten entspricht. Ließ man diese Proben an Luft trocknen, so stellte sich in den beobachteten Fällen nach einer gewissen Zeit immer der kleinere Schichtabstand ein.

Aus der Teilabbildung 1 könnte man entnehmen, daß bei den längeren Reaktionszeiten noch höhere Schichtabstände entstehen, die jedoch mit dieser Methode nicht mehr erfaßbar sind.

6.3.1.2. Zusammenfassung der kinetischen Ergebnisse

Es lassen sich für die untersuchten Proben keine systematischen Änderungen der Schichtabstände erkennen. Nur der Fall von PW 3000 bpm mit 5 h Reaktionszeit läßt vermuten, daß

"Intercalationsschritte" von niedrigeren zu höheren Schichtabständen möglich sind. In den anderen gezeigten Fällen scheint Auftreten und Lage der Reflexe mehr von den Präparationsbedingungen als von der Reaktionszeit abzuhängen. Zur Frage, warum die hohen Schichtabstände von Tlabb. 1 bei längeren Reaktionszeiten nicht mehr beobachtet werden, kann damit erklärt werden, daß sich mit zunehmender Reaktionszeit so hohe Schichtabstände einstellen, daß sie mit der verwendeten Apparatur nicht mehr erfaßt werden.

6.3.2. Eintauschisothermen

An den Proben konnten in erster Linie 2 unterschiedliche Bereiche festgestellt werden, in denen scharfe Reflexe zu finden waren: in den Bereichen

a) $4.0^\circ < 2\theta < 5.0^\circ$ und

b) $0.8^\circ < 2\theta < 3.0^\circ$.

Häufig waren neben einem erhöhten Untergrund Vertreter aus a) und b) gleichzeitig vorhanden.

Ein Beugungsreflex, der dem Edukt Na-Montmorillonit zuzuordnen wäre, konnte in keiner der folgenden Proben festgestellt werden. Die Meßpunkte der Eintauchisothermen wurden feucht und gefriergetrocknet untersucht. Nicht alle Diagramme enthielten auswertbare Reflexe (siehe die Abbn. 52, 53 und 54). Die beobachteten und auswertbaren Schichtabstände werden in den Tabellen 20-23 zunächst zusammengefaßt:

6.3.2.1. Tabellarische Zusammenstellung der Schichtabstände

Tab. 20: 2θ - und d -Werte der Proben zur Intercalation von PW 1000 dpm in (1.0 g) Na-Montmorillonit

Probe		feucht		gefriergetrocknet	
Menge in mval/g Ton	d -Wert (Å)	2θ (°)	d -Wert (Å)	2θ (°)	
0.091	84.9	1.04	14.7	6.03	
0.091	19.8	4.47	----	----	
0.229	----	----	16.3	5.43	
0.458	82.5	1.07	----	----	
0.458	91.1	0.97	----	----	
0.458	26.5	3.34	----	----	
0.54	----	----	44.2	2.0	
0.54	----	----	18.3	4.83	
0.59	97.1	0.91	----	----	
0.59	103.9	0.85	----	----	
0.59	18.8	4.69	----	----	
0.59	36.8	2.40	17.8	4.96	

Tab. 21: θ - und d-Werte der Proben zur Intercalation von
PW 2000 bpm in (250 mg) Na-Montmorillonit

Probe	feucht		gefriergetrocknet	
Menge in mval/g Ton	d-Wert (Å)	2θ (°)	d-Wert (Å)	2θ (°)
0.19	22.5	3.93	15.1	5.86
0.38	26.7	3.30	18.8	4.70
0.46	30.0	2.80	19.1	4.62
0.51	60	1.34	19.0	4.66
0.51	106	0.83	----	----

Tab. 22: θ - und d-Werte der Proben zur Intercalation von
PW 3000 bpm in (250 mg) Na-Montmorillonit

Probe	feucht		gefriergetrocknet	
Menge in mval/g Ton	d-Wert (Å)	2θ (°)	d-Wert (Å)	2θ (°)
0.085	20.2	4.38	----	----
0.085	20.6	4.29	----	----
0.198	69	1.28	----	----
0.198	35.3	2.50	17.9	4.93
0.198	12.8	6.91	----	----
0.285	94	0.94	----	----
0.285	27.8	3.18	----	----
0.285	109	0.81	18.8	4.70
0.333	103	0.86	----	----
0.333	84.1	1.05	----	----
0.333	78.2	1.13	----	----
0.333	28.5	3.10	----	----
0.334	74.2	1.19	19.2	4.60
0.334	66.4	1.53	----	----

Tab. 23: θ - und d-Werte der Proben zur Intercalation von PW 6000 bpm in (50 mg) Na-Montmorillonit

Probe	gefriergetrocknet		feucht	
Menge in mval/g Ton	d-Wert (Å)	2θ (°)	d-Wert (Å)	2θ (°)
0.076	49.9	1.77	23.6	3.75
0.076	15.5	5.83	11.8	7.46
0.147	47.0	1.88	24.5	3.60
0.147	----	----	19.7	4.48
0.147	----	----	12.2	7.22
0.163	19.4	4.51	26.3	3.36
0.163	9.4	9.36	25.5	3.50
0.163	----	----	19.0	4.65
0.163	----	----	12.7	6.95
0.163	----	----	21.3	4.14
0.163	----	----	12.8	6.89
0.171	44.4	1.99	----	----
0.171	19.0	4.63	----	----
0.171	10.3	8.57	----	----
0.180	48.6	1.82	26.6	3.32
0.180	19.5	4.54	13.2	6.70
0.180	9.4	9.43	----	----

6.3.2.2. Zählrohrdiagramme

In den folgenden Abbildungen sind die Zählrohrdiagramme der Eintauschisothermen gegen die eingetauschte Menge aufgetragen. Die dabei beobachteten Schichtabstände sind in den Tabellen 20-23 dargestellt.

Abb.52: Zählrohrdiagramme zur Eintauchisotherme PW 1000 bpm + Na-Montmorillonit, feuchte Proben und gefriergetrocknete Proben

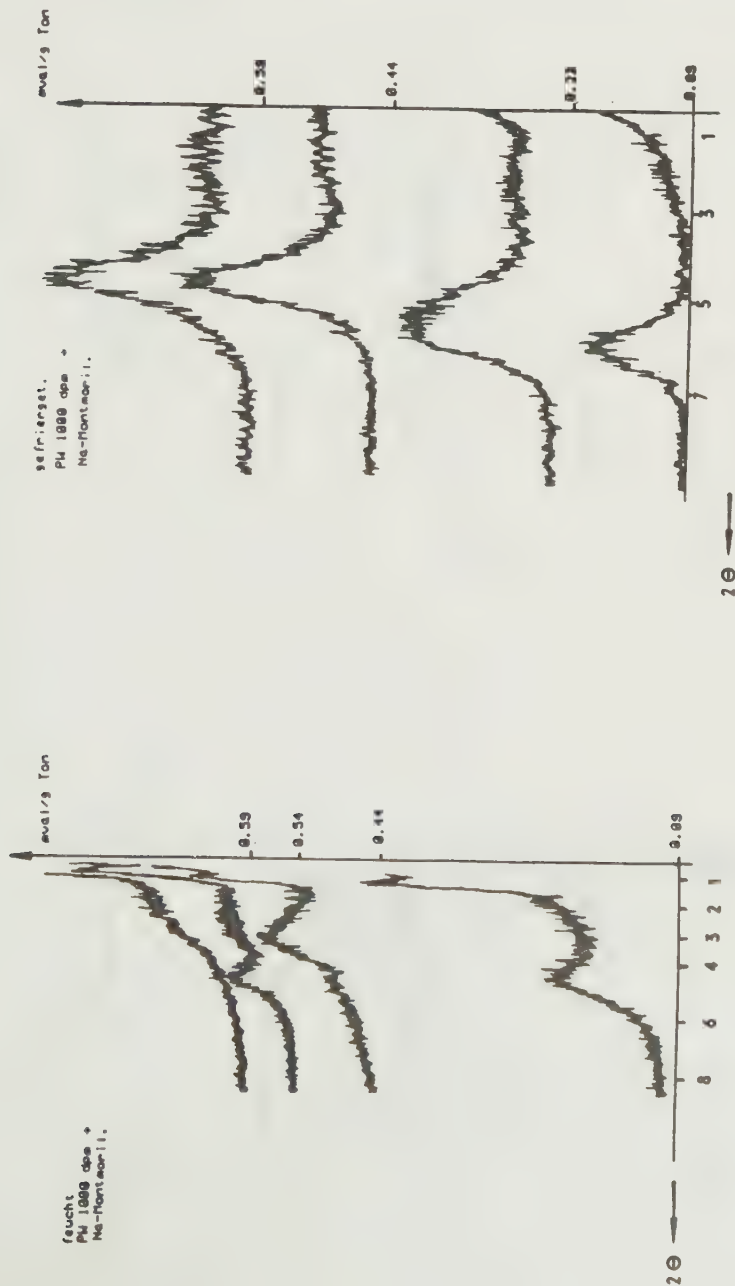


Abb.53: Zählrohrdiagramme zur Eintauchisotherme PW 2000 bpm + Na-Montmorillonit, feuchte Proben und gefriergetrocknete Proben

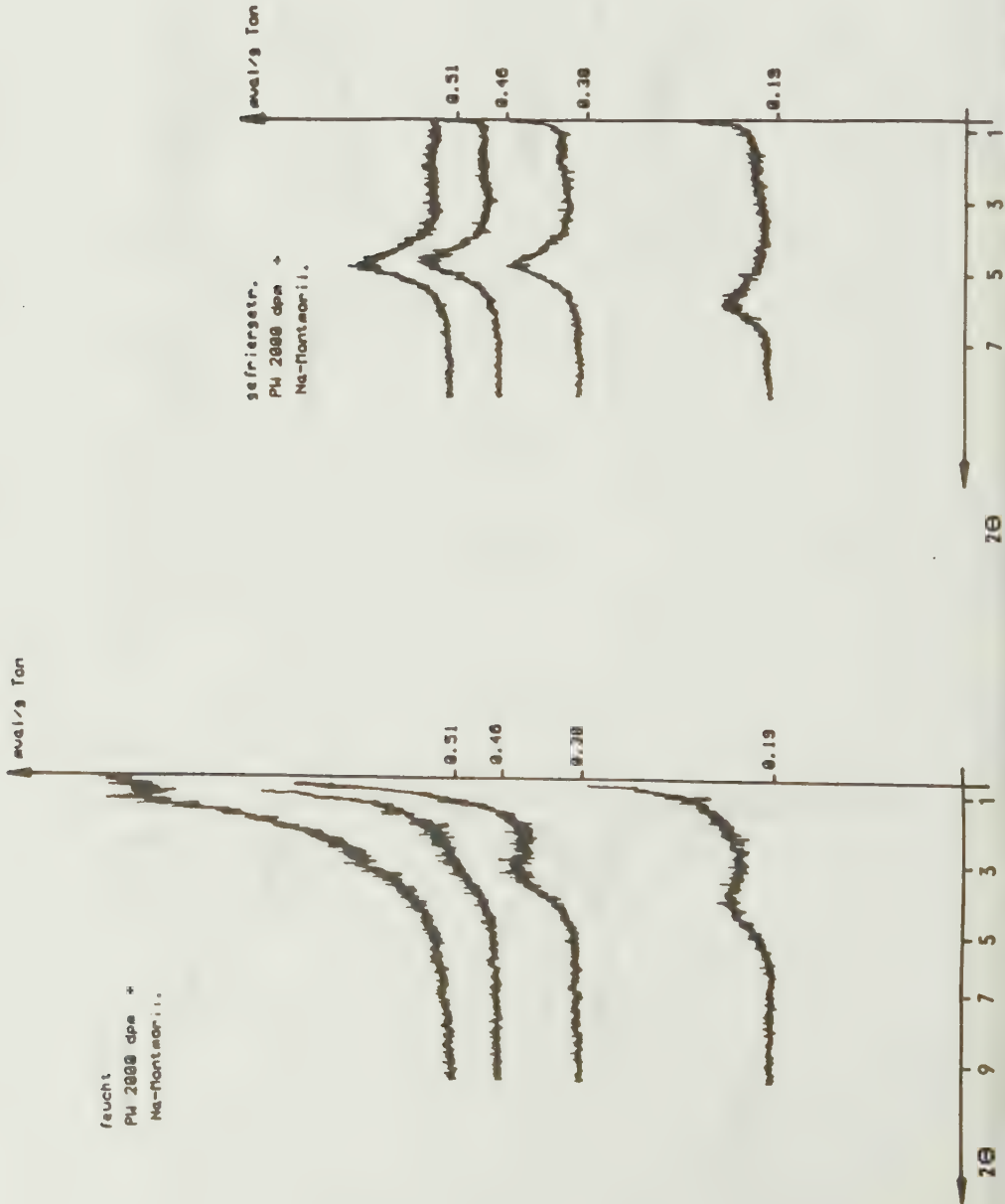


Abb. 54: Zählrohrdiagramme zur Eintauchisotherme PW 3000 bpm + Na-Montmorillonit, feuchte Proben und gefriergetrocknete Proben

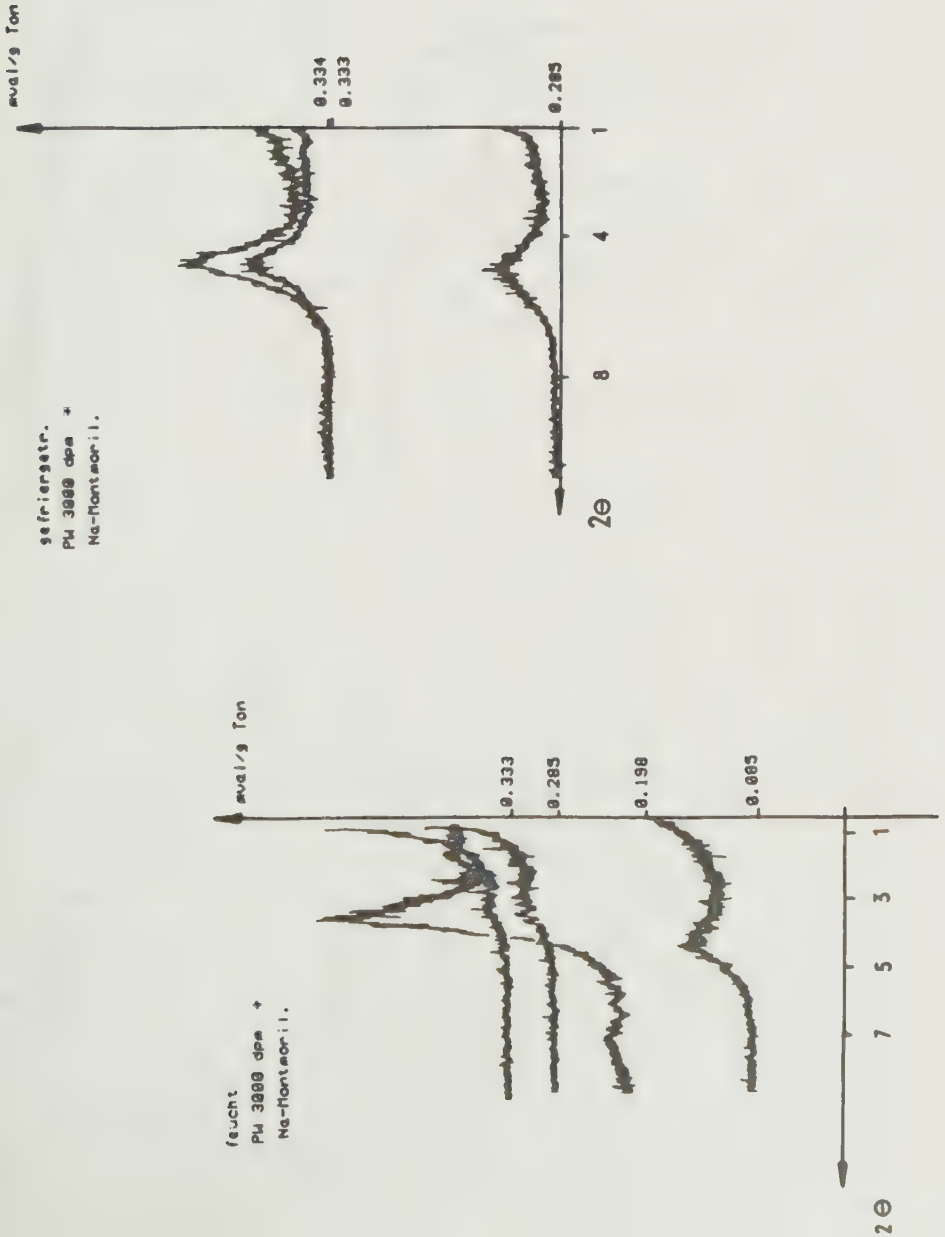
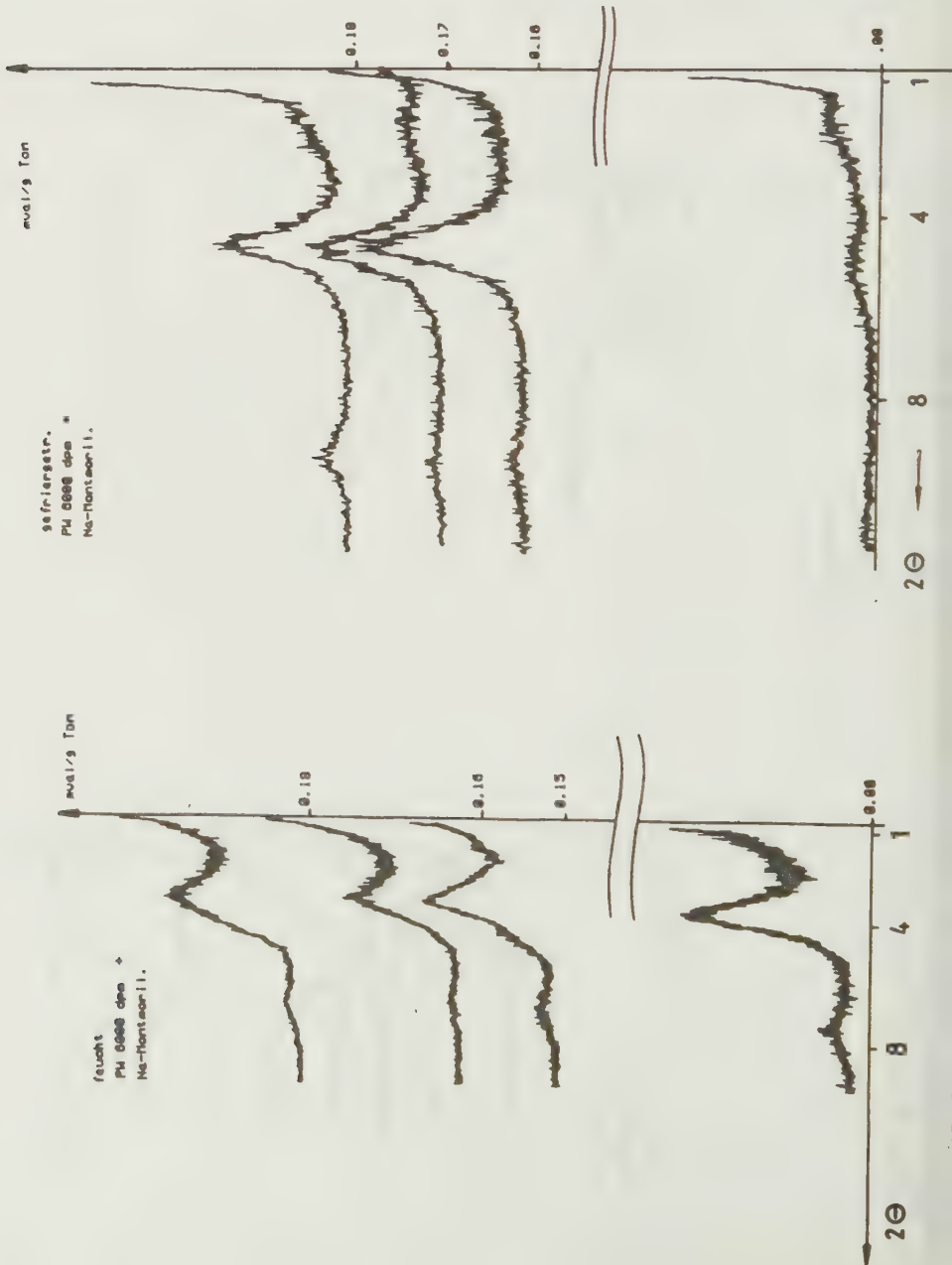


Abb.55: Zählrohrdiagramme zur Eintauchisotherme PW 6000 bpm + Na-Montmorillonit, feuchte Proben und gefriergetrocknete Proben



Wie bereits in den Abbn. 52-55 versucht wurde, die einzelnen Zählrohrdiagramme in einen Gesamtzusammenhang zu bringen, so sollen nun die numerischen Werte vergleichend diskutiert werden:

6.3.2.3. Ergebnisse der oben dargestellten Zählrohraufnahmen im einzelnen

Im folgenden Abschnitt werden für die einzelnen Molmassen die Schichtabstände mit dem Gang von niedrigen zu höheren Eintauschgraden und vom feuchten zum gefriergetrockneten Zustand beschrieben:

6.3.2.3.1. Eintauschisotherme PW 1000 bpm/Na-Montmorillonit (Abb. 52):

Im feuchten Zustand bei kleinen Eintauschgraden (0.09 mval/g Ton) findet man eine relativ intensive Interferenz bei $2\theta=4.4^\circ$ ($19.8 \text{ \AA}$). Diese Interferenz verschiebt sich bei höheren Eintauschgraden eindeutig zu kleineren 2θ -Winkeln hin (3.34°). Von der alten Interferenz bleibt dann nur wenig zurück. Tauscht man noch höher ein, taucht erstaunlicherweise die vorher schwächere Interferenz, jetzt bei $2\theta=4.69^\circ$ ($18.8 \text{ \AA}$) auf. Das kann aber zufälligerweise auch nur an dieser Probe liegen. Beim höchsten Eintauschgrad bekommt man dann eine sehr breite Interferenz, die nicht mehr sauber auszuwerten ist. Man kann jedoch einen Bereich erhöhter Intensität um $4^\circ > 2\theta > 1^\circ$ beobachten. Bei den drei niedrigen Eintauschgraden überlagert sich auch noch eine intensive und scharfe Interferenz, die sich etwas diskontinuierlich von ca. 80 nach ca. 100 $\text{\AA}$ verschiebt und schließlich beim höchsten Eintauschgrad in der Flanke zu $2\theta \rightarrow 0^\circ$ zu verschwinden

scheint.

Geht man bei den gleichen Proben zum gefriergetrockneten Zustand über, sind die Aussagen übersichtlicher; bei kleinen Eintauschgraden zeigt sich ein breites Maximum bei $2\theta=6.03^\circ$ bzw. $14.7 \text{ \AA}$. Beim nächsthöheren Eintauschgrad erkennt man zwei Phasen nebeneinander. Die ausgeprägtere Phase ist geringfügig von 16.3 auf $18.3 \text{ \AA}$ angestiegen, die andere bei $\text{ca. } 2\theta=2^\circ$ ($\text{ca. } 40\text{--}50 \text{ \AA}$) ist nur schwach zu erkennen. Beim höchsten Eintauschgrad kommt diese Interferenz dann etwas stärker heraus. Wenn man die letzte Aussage an den feuchten Proben vergleicht, scheint diese Beobachtung nicht so strittig zu sein, da bei den feuchten Proben mit entsprechenden Eintauschgrad ein sehr intensiver, verbreiteter Untergrund festzustellen ist.

6.3.2.3.2. Eintauschisotherme PW 2000 bpm/Na-Montmorillonit

(Abb. 53):

Die Proben im feuchten Zustand und bei kleinen Eintauschgraden (0.19 und $0.38 \text{ mval pro g Ton}$) zeigen wenig intensive dafür breite Reflexe, die von $2\theta=3.93^\circ$ nach 3.30° ($27 \text{ \AA}$) ansteigen. Der nächsthöhere Eintauschgrad (0.48 mval/g Ton) zeigt eine derartige Verbreiterung, daß eine numerische Auswertung fragwürdig erscheint. Dennoch kann man einen Schwerpunkt des erhöhten Untergrundes bei $2\theta=2.80^\circ$ festlegen ($30 \text{ \AA}$). Der höchste Eintauschgrad (0.51 mval/g Ton) ist um einen großen Sprung zu einem Wert von $2\theta=1.3^\circ$ ($60 \text{ \AA}$) angestiegen. Weniger deutlich ist eine kleine, aber scharfe Interferenz bei $\text{ca. } 100 \text{ \AA}$ abzugrenzen. Diese dennoch recht eindeutige Tendenz in der Reihe der feuchten Proben läßt sich auch an der gefriergetrockneten Reihe erkennen: Bei niedrigem Eintauschgrad von 0.19 mval/g Ton zeigt sich, wie

bei PW 1000 bpm, ein schwacher und breiter Reflex bei $2\theta=5.86^\circ$ ($15.1 \text{ \AA}$). Mit dem Gang zu höheren Eintauschgraden wird schnell ein Maximum des Schichtabstandes bei 18.8 bzw. $19.1 \text{ \AA}$ erreicht. Beim höchsten Eintauschgrad findet nur noch eine leichte Absenkung auf $19.0 \text{ \AA}$ statt. Diese Abnahme kann auch mit der Intensitätszunahme der schwachen Ausprägung um 30 bis $60 \text{ \AA}$ korrespondieren. Auch hier wird dieser etwas fragwürdige Befund für einen schlechtgeordneten Schichtabstand durch die Tatsache gestützt, daß an den feuchten Proben im selben Bereich erhöhte Interferenzen zu verzeichnen sind.

6.3.2.3.3. Eintauschisotherme PW 3000 bpm/Na-Montmorillonit

(Abb. 54):

Auf den ersten Blick scheint bei diesen Proben eine uneinheitliche Tendenz vorzuliegen. Der kleinste der dargestellten Eintauschgrade zeigt noch ein mit den Reihen niedrigerer Molmassen vergleichbaren Schichtabstand bei $2\theta=4.3^\circ$ (ca. $20 \text{ \AA}$). Dagegen fällt die Intensität am nächsthöheren Eintauschgrad (0.198 mval/g Ton) stark aus dem bisherigen Rahmen heraus, v.a. aber auch deshalb, da die Lage bei $2\theta=2.5^\circ$ verglichen mit den Proben höherer Eintauschgrade zu hoch erscheint. Bei höheren Eintauschgraden setzt sich der Gang in der Zunahme der Schichtabstände wieder homogen fort, wenn man die breiten und diffusen Interferenzen betrachtet: ihr Schwerpunkt verschiebt sich zu höheren Schichtabständen mit zunehmendem Eintauschgrad. Aus diesem Gang fallen einige kleine aber vergleichsweise scharfe Interferenzen bei ca. $100 \text{ \AA}$ (0.285 mval/g Ton), $80\text{--}100 \text{ \AA}$ (0.333 mval/g Ton) und 74 bzw. $66 \text{ \AA}$ bei 0.334 mval/g Ton heraus. Diesem eher inhomogenen Gesamtbild steht wieder ein relativ

eindeutiges Verhalten an den gefriergetrockneten Proben gegenüber. Einer nahezu unveränderten Reflexlage bei den mittleren und höheren Eintauschgraden von 17.9, 18.8 und 19.2 Å für die vorherrschende Phase, steht eine etwas deutlichere Intensitätszunahme der bisher als schwach ausgeprägt bezeichneten Phase gegenüber. Dies zeigt deutlich der höchste Eintauschgrad (0.334 mval/g Ton).

6.3.2.3.4 Eintauschisotherme PW 6000 bpm + Na-Montmorillonit

(Abb. 55):

Ein deutlich anderes Bild zeichnet sich im Vergleich mit den anderen Molmassen in dieser Reihe ab. Die feuchten Proben, die mit PW 6000 bpm gewonnen wurden, zeigen deutlich geringere Schichtabstände als die entsprechenden Proben der niederen Molmassen. Auffällig ist die Schärfe der Reflexe im Vergleich mit den Proben niedrigerer Molmassen.

Man findet in der Reihe zunehmender Eintauschgrade die Interferenzen bei 23.6 Å und 11.8 Å (2. Ordnung), bei 24.5 Å und 12.2 Å, bei 25.5 Å und 12.7 Å und bei 26.6 Å und 13.2 Å. Es zeigt sich also eine wesentlich schwächere Zunahme der Schichtabstände bei feuchten Proben, ein Verhalten, wie es bisher nur bei gefriergetrockneten Proben zu beobachten war. Zudem weisen die 2θ-Lagen auf wesentlich niedrigere Schichtabstände hin, als bisher für feuchte Proben beobachtet wurde.

Auffallend ist auch, daß für die Reflexe in der Gegend von 25 Å, immer eine zweite Ordnung existiert, eine Tatsache, die zum ersten Mal, verglichen mit den bisher betrachteten Reihen, auftritt.

Die gefriergetrockneten Proben zeigen dasselbe Bild wie die

entsprechenden niederen Molmassen (von 15.5 nach 19.4, 19.0 und 19.5 Å). Nur ist in diesem Fall der Unterschied zur absoluten Schichtabstandsänderung im Vergleich mit den feuchten Proben geringer als bei den Molmassen 1000, 2000 und 3000. Auch hier, wie bei den feuchten Proben, ist eine zweite Ordnung neben schwach ausgeprägten, höheren Schichtabstandsbereichen zu beobachten.

Um den Gang der Schichtabstände aller bisher behandelten Eintauschisothermen interpretieren zu können, wird als nächstes ein einfaches Modell entwickelt.

6.3.3. Berechnung theoretisch zu erwartender Schichtabstände gefrieretrockneter Proben

Geht man davon aus, daß die polymeren bis-Kationen im Schichtzwischenraum dicht gepackt sind wie im reinen Polyethylenglykolderivat (Dichte von Polyethylenglykol: 1.21 g/ml), so lassen sich die zu erwartenden Schichtabstände, je nach Molmasse des angebotenen polymeren bis-Kations abschätzen. Das Volumen eines bis-Kations erhält man aus dem Molvolumen V_M (= Masse des bis-Kations/Dichte) durch Division mit der Loschmid'schen Zahl. Für diese Rechnung ist allerdings die Dichte des bis-Kations nicht genau bekannt. Als Näherungswert wurde die Dichte des Polyethylenglykols eingesetzt. Der dadurch bedingte Fehler sollte bei den hohen Molmassen vernachlässigbar werden. Die Ergebnisse der in diesem Sinne berechneten Molvolumina sind in der 2. Spalte der Tab. 24 zusammengestellt.

Tab. 24: Molmassen, Molvolumina und berechnete Schichtabstände für equivalenten und equimolaren Kationenaustausch der polymeren bis-Kationen

Masse des bis-Kations (Dalton)	Volumen des bis-Kations $\text{\AA}^3$	Schichtabstand bei equivalentem Austausch ($\text{\AA}$)	Schichtabstand bei equimolarem Austausch ($\text{\AA}$)
1314	1803	20.8	32.4
2314	3175	29.8	50.2
3314	4547	38.6	67.8
6314	8664	53.0	99.1

Aus der Schichtladung der Elementarzelle^{74,75)} ist die Equivalentfläche des Montmorillonits, d.h. der Flächenbereich bekannt, der einem einwertigen Kation im Schichtzwischenraum zur Verfügung steht, wenn die Kationen in einer einzigen Schicht untergebracht werden. Die Equivalentfläche im Schichtzwischenraum errechnet sich aus der Abmessung der Elementarzelle ($a \cdot b = 5.15 \text{ \AA} \cdot 8.90 \text{ \AA} = 45.8 \text{ \AA}^2$), die man durch die Schichtladung ($= 0.59$ Elementarladungen) dividiert ($45.8/0.59 = 77.1 \text{ \AA}^2$). Für das bis-Kation wird die Fläche doppelt so groß ($155.3 \text{ \AA}^2$). Für die bis-Kationen in einer Doppelschicht erhält man die vierfache Fläche ($310.5 \text{ \AA}^2$).

Dividiert man das oben abgeschätzte Volumen eines bis-Kations durch die zur Verfügung stehende Fläche, erhält man den Platzbedarf senkrecht zur Silicatschicht. Diese Schichtaufweitung Δd sollte der Schichtabstandserhöhung bei der Kationenaustauschreaktion entsprechen.

Beispielhaft an PW 1000 bpm mit einem Molvolumen von $1803 \text{ \AA}^3$ durchgerechnet, beträgt die Schichtaufweitung $1803 \text{ \AA}^3 / 155.3 \text{ \AA}^2 = 11.6 \text{ \AA}$.

Man erhält also für den vollständigen äquivalenten Kationenaustausch für PW 1000 bpm einen theoretisch zu erwartenden Schichtabstand von $11.6 + 9.2 = 20.8 \text{ \AA}$ (siehe Tab. 24) Die Ergebnisse des äquivalenten, vollständigen Kationenaustauschs für die Molmassen PW 2000, 3000, 6000 bpm sind in Tab. 24, Spalte 3 - auf demselben Rechenweg erhalten - zusammengefaßt.

Überlegt man sich die Verhältnisse, die im Schichtzwischenraum beim Schichtabstand von $20.8 \text{ \AA}$ möglich sind, kann man mindestens vier Grenzfälle unterscheiden, wie sich die Polymermoleküle anordnen können (siehe Abb. 56):

1) in einer Monoschichtanordnung, in der loops nur an einer der beiden gegenüberliegenden Oberflächen im Schichtzwischenraum verankert sind und eine Equivalentfläche von $155 \text{ \AA}^2$ einnehmen (Abb. 56a));

2) in einer "verzahnten" Monoschicht, in der loops an den beiden gegenüberliegenden Oberflächen im Schichtzwischenraum eingetauscht sind und die gleiche Equivalentfläche wie in 1) einnehmen (Abb. 56b));

3) in einer Doppelschichtanordnung, in der loops an beiden gegenüberliegenden Oberflächen im Schichtzwischenraum angeordnet sind und die doppelte Equivalentfläche wie in 1) und 2) einnehmen. Ein loop ragt dann nur halb so weit in den Schichtzwischenraum hinein, wie in den Fällen 1) und 2). Durch den gegenüberliegenden loop bleibt die Aufweitung des Schichtzwischenraums jedoch genauso groß wie in den Fällen 1) und 2) (Abb. 56c));

4) in einer, die Silicatschichtoberflächen verbrückenden Anordnung, in der das bis-Kation mit der einen Pyridiniumgruppe an

einer der beiden Oberflächen und mit der zweiten Pyridiniumgruppe an der gegenüberliegenden Oberfläche verankert ist (Abb. 56d));

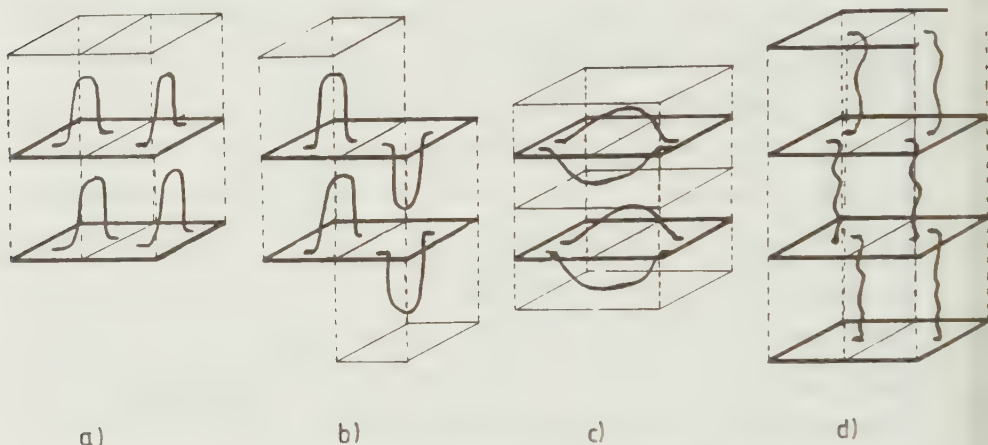


Abb. 56: Anordnungen der gefriergetrockneten Adsorbatstrukturen im Schichtzwischenraum: a) Monoschicht, b) "verzahnte" Monoschicht, c) Doppelschicht und d) verbrückende Anordnung (die konformativen Verhältnisse sind nur schematisch eingezeichnet, tatsächlich müßten stärker verknäuelte Moleküle vorliegen).

Wird anders als bisher davon ausgegangen, daß ein equimolarer Austausch durch das polymere bis-Kation stattgefunden hat, müßte man die halbe Equivalentfläche des bis-Kations in Doppelschichtanordnung (=einwertiges Kation in Doppelschichtanordnung) in die Rechnung einsetzen. Da sich dann im Prinzip nur die Equivalentfläche halbiert, muß die resultierende Schichtaufweitung doppelt so hoch liegen. Die entsprechenden Werte aller behandelten Molmassen sind ebenfalls in Tab. 24, Spalte 4 eingetragen.

Berücksichtigt man nun den analytisch bestimmten Eintauschgrad

und errechnet den dafür zu erwartenden Schichtabstand, erhält man Werte, die am folgenden Beispiel für einen äquivalenten Austausch, d.h. loop-Bildung, exemplarisch durchgerechnet werden sollen. Da die bisherigen Werte auf eine Ladung pro EZ von 0.59 bezogen wurden, die vorliegenden analytischen Daten jedoch in mequ pro g Ton angegeben werden, wird mit dem Bezugswert von 0.59 elektrostatischen Einheiten pro EZ = 0.8 mequ austauschfähige Kationen pro g Ton weitergerechnet ^{74,75}).

Als erstes Beispiel wird aus Abb. 52, der Ansatz mit 0.09 mval PW 1000 bpm pro g Ton gewählt: Das Verhältnis 0.09/0.80 entspricht einem Austauschgrad von 11 % . Bei einer maximal erreichbaren Schichtaufweitung $\Delta d = 11.6 \text{ \AA}$ (bzw. $d = 20.8 \text{ \AA}$) sollten nur $0.11 \cdot (0.09/0.8) \cdot 11.6 + 9.2 = 10.5 \text{ \AA}$ als Schichtabstand beobachtet werden. Tatsächlich gemessen wird ein Schichtabstand von $14.7 \text{ \AA}$. Für die weiteren Austauschgrade sind - nach dem gleichen Rechenweg - die in Tab. 25 aufgeführten Werte erhalten worden. Auf die gleiche Art wurden auch die Werte der anderen Molmassen ermittelt.

Tab. 25: berechnete und gemessene Schichtabstände

Molmasse	Eintauschgrad		Schichtabstände (Å)		maximaler Schicht- abstand für den quan- titativen Austausch; a) equivalent, b) equimolar;
	in mval pro g Ton	in % der CEC	nach der Gefriertrocknung berechnet für den equival. Austausch	gemessen	
1000	.09:	11	10.4	14.7	a) 20.8
1000	.23:	29	11.9	16.3	b) 32.4
1000	.44:	55	15.6	18.3	
1000	.59:	73	17.7	17.8	
2000	.19:	24	14.1	15.1	a) 29.7
2000	.39:	47	18.8	18.8	b) 50.2
2000	.46:	52	19.9	19.1	
2000	.51:	64	22.3	19.0	
3000	.29:	36	19.7	17.9	a) 38.5
3000	.33:	42	21.5	18.8	b) 67.8
3000	.33:	42	21.5	19.2	
6000	.08:	10	13.6	15.5	a) 52.9
6000	.16:	20	17.9	19.4	b) 99.1
6000	.17:	21	18.4	19.0	
6000	.18:	23	19.2	19.5	

6.3.3.1. Diskussion der theoretischen und gemessenen Werte der Schichtabstände gefriergetrockneter Proben

Die beobachteten Schichtabstände der gefriergetrockneten Proben zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit den berechneten Abständen für equivalent ausgetauschte polymere bis-Kationen. Die Abweichungen der Meßwerte bei geringem Eintauschgrad (PW 1000 bpm), lassen sich gut mit der Annahme erklären, daß eine Mindestausdehnung der Moleküle in Richtung der c-Achse keine dichteste Packung des Polymers im Schichtzwischenraum erlaubt und einen Schwellenwert, der durch die Dicke des Moleküls bestimmt wird, nicht unterschritten werden kann (Abb. 57).

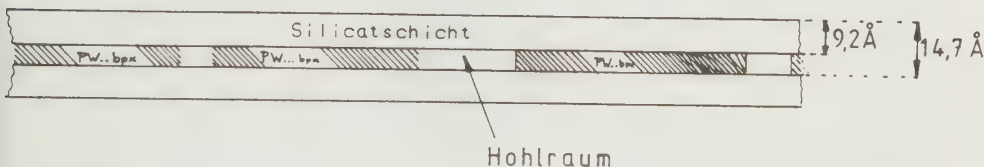


Abb. 57: Hohlräume bei geringen Austauschgraden

Diese Hohlräume werden erst mit zunehmenden Austauschgrad aufgefüllt und führen dann zu einer besseren Annäherung der beobachteten Werte an den theoretisch geforderten Schichtabstand.

Bei den Proben der Molmassen 2000 und 3000 wird im Sättigungsbereich der Eintauschisotherme eine Unterschreitung des geforderten Schichtabstandes beobachtet. Die ausgeprägtere (= 1.) Phase überschreitet den Schichtabstand bei ca. 19 Å nicht. Das System scheint durch Ausbildung einer in den Zählrohrdiagrammen schwächer ausgeprägten (=2.) Phase auszuweichen, die noch breitere und diffusere Interferenzen wie die 1. Phase zeigt ($1.5^\circ < 2\theta < 3^\circ$).

entsprechend ca. 30 bis 60 Å). Die Silicatoberflächen müssen also uneinheitlich belegt sein: die Stapelfolge mit einer Identitätsperiode von ca. 19 Å wird durch Bereiche mit höherem Schichtabstand unterbrochen. Die Vorstellung dieser Verhältnisse ist in Abb. 58 schematisch dargestellt. Diese zweite Phase wird bei allen Molmassen beobachtet, d.h. auch wenn keine Unterschreitung des theoretisch geforderten Schichtabstandes vorliegt, bildet sich diese voluminösere Adsorbatstruktur aus.

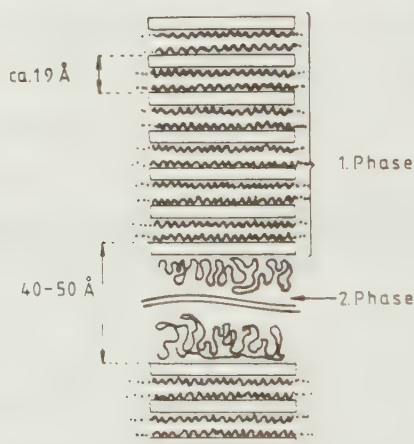


Abb. 58: Stapelfolge der Silicatschichten in gefriergetrockneten Proben bei Belegung der Silicatschichten mit zwei Phasen unterschiedlicher Schichtabstände

Die Daten der gefriergetrockneten Proben vermitteln also folgendes Gesamtbild:

Die Silicatoberfläche ist in erster Linie durch gespreitete Polymere dicht abgedeckt. So entsprechen die Werte um die 19 Å einer Doppelschichtanordnung im Schichtzwischenraum (=1. Phase), wenn man die Dicke der dehydratisierten Polyethylenglykolkette, incl. van der Waals Radien der H-Atome, mit ca. 5 Å ansetzt ⁷¹⁾.

Daneben bilden sich schon bei geringen Eintauschgraden Adsorbatstrukturen, die einen größeren Platzbedarf haben (=2. Phase). Das Spreiten des Polymers im lösungsmittelfreien System erscheint nicht unwahrscheinlich, wenn als Wechselwirkungsenergien die Beiträge durch W_{lp} und W_{sl} entfallen (siehe B) 3.) und W_{sp} übrigbleibt. Die Existenz der zweiten Phase weist jedoch deutlich darauf hin, daß in der Grenzfläche eine stärkere Anreicherung an Polymer stattgefunden hat, als allein durch das Platzangebot auf der Oberfläche für eine Spreitung zur Verfügung steht. Da die feuchten Proben mit Ausnahme der Molmasse 6000 keine oder nur geringe Intensitäten in vergleichbaren Reflexlagen zeigen, sollten voluminösere Adsorbatstrukturen vorliegen. Diese Verhältnisse sollen im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

6.3.4. Diskussion theoretischer und gemessener Schichtabstände feuchter Proben

Die Daten der feuchten Proben sind bzgl. der Absolutwerte wesentlich vorsichtiger zu bewerten als die gefriergetrockneten Proben, da

- a) die Einschränkungen zu berücksichtigen sind, die im Zusammenhang mit der Probenpräparation bereits besprochen wurden (Austrocknen der Proben),
- b) für die breiten Reflexe nun auch die Breite der Molmassenverteilung des Polymeren eine Rolle spielt und
- c) die Kompression der Proben durch die Druckfiltration schlecht zu überblickende Effekte auf den Gleichgewichtsabstand der

Silicatschichten ausüben kann.

Trotz der ungünstigen Verhältnisse kann man an den Proben der Isotherme mit PW 1000 bpm scharfe Reflexe zwischen 80 und 105 Å beobachten. Für diese Abstände kann man mindestens zwei der vier Modelle diskutieren, die im Zusammenhang mit den gefriergetrockneten Proben besprochen wurden (siehe Seite -173-). Zum besseren Verständnis müssen zunächst spezifische Größen des Polymers besprochen werden: Für PW 1000 bpm geht man von einem mittleren Polymerisationsgrad von 22 bis 23 Ethylenoxideinheiten aus und legt eine Konturlänge der Monomereinheit in all-anti Konformation von 3.5 Å zugrunde ⁷¹⁾. Man erhält dann eine Gesamtkonturlänge der Polymerkette von 77 bis 81 Å. Natürlich läßt die Molmassenverteilung (siehe Abb. 21, C) 3.) auch noch andere Beträge zu. So zeigen die Polymerisationsgrade zwischen 15 und 30 Monomereinheiten, mit einem Molenbruch von 0.9 an der Gesamtmolmassenverteilung, Kettenlängen zwischen 53 und 105 Å (siehe Gleichung (11) und (12) in C) 3.). Um aber mit handlicheren Werten arbeiten zu können, wird zunächst mit dem mittleren Polymerisationsgrad von 22 gerechnet. An geeigneter Stelle kann dann auf Abweichungen eingegangen werden, die im Zusammenhang mit der Molmassenverteilung stehen. Mit diesen Werten können zwei Modelle diskutiert werden, die im feuchten Zustand die beobachteten Schichtabstände von ca. 80 bis 105 Å liefern:

1) geht man vom Modell der Abb. 56d) aus, in dem die gegenüberliegenden Oberflächen des Schichtzwischenraums durch das polymere bis-Kation fest miteinander verknüpft sind, liefert die Konturkettenlänge von 77 bis 81 Å die beobachteten Schichtab-

stände, wenn man die höheren Polymerisationsgrade mit berücksichtigt. Bedenkt man jedoch, daß gerade kürzere Ketten die maximale Schichtaufweitung bestimmen müßten, sollten eigentlich wesentlich kürzere Abstände beobachtet werden. Daß ein gewisser Anteil dieses Strukturvorschlages an den gebildeten Adsorbatstrukturen dennoch beteiligt sein könnte, zeigen Redispergierungsversuche der getrockneten Proben: während ein Teil der Probe schon bei kurzem Rühren in Wasser eine kolloide Lösung bildet, mußte man bei allen Molmassen einen Rest an Sediment beobachten, der sich auch bei Ultraschallbehandlung nicht kolloidal löste.

2) im Doppelschichtmodell der Abb. 56c) wird die Ausdehnung des Schichtzwischenraums durch zwei sich gegenüberstehende loops bestimmt. Diese loops könnten im feuchten Zustand gestreckt vorliegen, wenn $W_{lp} > W_{sp}$ ist (siehe B) 3.). Mit Hilfe eines einfachen Bindfadenmodells läßt sich dann bei einer Gesamtkonturlänge von $77 \text{ \AA}$ die Ausdehnung der loops in Richtung der c-Achse von ca. $33 \text{ \AA}$ abschätzen. Zusätzliche Voraussetzung ist dabei die Annahme, daß die mittlere Entfernung der Pyridiniumgruppen auf der Oberfläche gemäß der Equivalentfläche von $310 \text{ \AA}^2$ ($310 \text{ \AA}^2)^{1/2} \approx 18 \text{ \AA}$ beträgt. (Bei einer größeren Entfernung der Ladungszentren sinkt natürlich die Ausdehnung der loops in Richtung der c-Achse.)

Ordnet man nun die loop-Doppelschicht in Gedanken im Schichtzwischenraum auf engsten Kontakt an und berücksichtigt noch einen zusätzlichen Beitrag für die Hydrathülle, die das Polymer umgibt, so erhält man nach Addition von $2 \cdot 33 \text{ \AA}$ (= loop-Doppelschicht) + $8 \text{ \AA}$ (Hydrathülle: eine genaue Begründung für diesen

Wert, siehe S.-183-, 1. Absatz) + $9.2 \text{ \AA}$ Silicatschicht, einen Schichtabstand von $83 \text{ \AA}$.

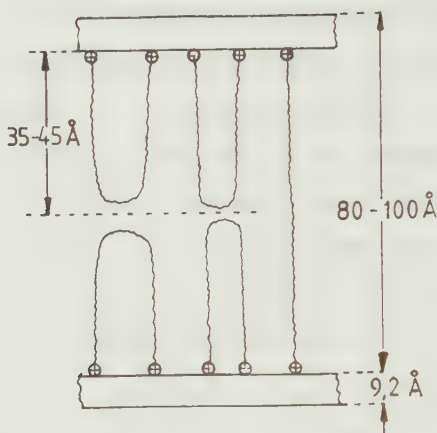


Abb. 59: loops und "verbrückende" tails im Schichtzwischenraum feuchter Proben (PW 1000 bpm)

Berücksichtigt man noch Abweichungen durch höhere Polymerisationsgrade, so stehen die beobachteten Schichtabstände zwischen 80 und $105 \text{ \AA}$ mit dem zweiten Modell gut in Einklang.

Folgerichtig könnten die dispergierbaren Anteile Silicatschichten mit beidseitiger loop-Adsorption entsprechen.

Überträgt man nun das zweite Modell auf die höheren Molmassen, müsste man Schichtabstände finden, die $>160 \text{ \AA}$ (PW 2000 bpm), $>250 \text{ \AA}$ (PW 3000 bpm) und $>440 \text{ \AA}$ (PW 6000 bpm) liegen. Diese Schichtabstände konnten bei der verwendeten Apparatur jedoch nicht mehr beobachtet werden.

Bei einigen Proben ließen sich auch scharfe Interferenzen niedrigerer Schichtabstände beobachten. Exemplarisch dafür waren die feuchten Proben von PW 3000 bpm mit 0.198 und 0.333

mval/g Ton und alle feuchten Proben mit PW 6000 bpm. Die Proben mit feuchtem PW 6000 bpm fielen in ihrem Verhalten deutlich aus der bisher beobachteten Tendenz heraus, mit steigender Molmasse den Schichtzwischenraum stärker aufzuweiten. Bei diesen feuchten Proben schien auf der Oberfläche durch Spreitung des Polymeren eine dichte Packung ausgebildet zu sein, wie sie bei den gefriergetrockneten Proben beobachtet wurde. Die um ca. $8 \text{ \AA}$ höhere Schichtaufweitung muß auf die Hydrathülle der Polymerkette zurückgeführt werden. Weshalb der gespreitete Anteil im Vergleich zu den anderen Molmassen bevorzugt auftritt, obwohl diese Proben die höchsten Dispersionsstabilitäten bzw. die längsten Einstellzeiten der Gleichgewichtssedimentvolumina aufwiesen, soll im nächsten Diskussionspunkt untersucht werden.

Mögliche Übergänge zu den kleinen Schichtabständen an PW 6000 bpm beobachtet man bei feuchten Proben mit PW 2000 bpm und PW 3000 bpm mittlerer Austauschgrade. An ihnen stellt man über einen größeren Bereich von 2θ -Winkeln einen erhöhten Untergrund fest, der in den meisten Fällen durch ein breites, aber deutlich abzugrenzendes Beugungsmaximum unterbrochen wurde. Am deutlichsten ausgeprägt ist der erhöhte diffuse Untergrund an den feuchten Proben von PW 1000 bpm bei niedrigen Eintauschgraden. Das kontinuierliche Ansteigen der Intensitäten zu kleinen 2θ -Winkeln hin könnte auch auf andere Weise interpretiert werden, als durch willkürliches Auspressen des Wassers im Schichtzwischenraum: diese andere Deutungsmöglichkeit besteht in der Annahme, daß die Kationenaustauschreaktion - polymeres bis-Kation gegen Na^+ - nicht vollständig abgelaufen ist. Erklärbar wäre dieser Zustand, wenn primär angebotenes polymeres bis-

Kation zunächst auf der Oberfläche spreitet und infolgedessen der Ton auf niedrige Schichtabstände kontrahiert, bzw. flockt. Da noch freie Austauschpositionen vorhanden sind, beginnt in einem zweiten Reaktionsschritt des Kationenaustausches weiteres polymeres bis-Kation in den Schichtzwischenraum langsam vorzudringen und den Schichtzwischenraum unter elastischer Deformation der Silicatschichten von den Kristallrändern her aufzuweiten. Diese Reaktion erreicht jedoch bald einen quasistationären Zustand, der dadurch charakterisiert ist, daß nicht ausgetauschtes Polymer bei seinem Transport in das Innere des Schichtzwischenraums von bereits gebundenem Polymer behindert wird.

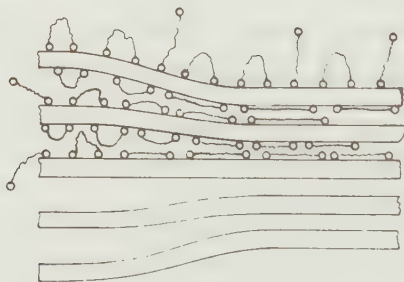


Abb. 60: polymergeflockte Silicatschichten mit beginnender Aufweitung an den anreagierten Kristallrändern

Die Kationenaustauschreaktion kommt daher zum Stillstand, da die Kristallränder gleichsam "verklebt" sind. Dieser Zustand müßte dann ein Beugungsverhalten hervorrufen, wie es oben beschrieben wurde. Folgerichtig müßten die Vorstellungen in Abb. 58 entsprechend modifiziert werden: die 2. Phase sollte nicht nach

einer gewissen Anzahl regelmäßiger Stapelfolgen der 1. Phase, sondern an den Kristallrändern auftreten und von dort kontinuierlich in die 1. Phase übergehen. Schematisch soll diese Vorstellung in Abb. 60 dargestellt werden. An dieser Abb. 60 wird deutlich, daß auch der Strukturvorschlag in Abb. 59 modifiziert werden müßte und Gültigkeit nur für die äußeren Kristalloberflächen besäße. Daneben kann die Vorstellung der geflockten Silicatschichten aber auch die oben erwähnten nichtdispergierbaren Anteile der gefriergetrockneten Proben erklären. Folgerichtig müßte das Modell der "verbrückten" Silicatschichten nicht mehr bemüht werden.

Eine weitere Ergänzung zur Beschreibung der Verhältnisse der Adsorbatstrukturen im wässrigen System könnten die experimentellen Werte der Sedimentationsvolumina und der Druckfiltrationszeiten ergeben. Sie sollen daher in den nächsten Abschnitten besprochen werden.

6.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Sedimentationsmessungen

Wie bereits erwähnt, bildeten die Dispersionen beim Stehenlassen ein voluminöses Sediment, daß sich mit zunehmender Standzeit absetzte. Der quasistationäre Zustand eines Gleichgewichtssedimentvolumens war in der Regel nach 9-12 Tagen erreicht (Ausnahme PW 6000 bpm). Diese Gleichgewichtseinstellung, die bei geringen adsorbierten Mengen früher erreicht wurde, soll exemplarisch für alle erhaltenen Diagramme an zwei Isothermen gezeigt werden (Abb. 61). Wie aus der Abb. 61 zu ersehen ist, zeigten die Volumina je nach adsorbierter Menge Polymer unterschiedliche

Werte.

6.4.1. Gang der Sedimentationsvolumina mit der adsorbierten Menge:

Je nach adsorbierter Menge an Polymer konnte an allen Isothermen derselbe charakteristische Kurvenverlauf beobachtet werden. Er kann folgendermaßen beschrieben werden: bei kleinen Austauschgraden, d.h. im steilen Anstieg des Isothermenastes konnte ein geringes Sedimentvolumen beobachtet werden, daß beim Abbiegen in den allmählichen Anstieg der Isotherme sprunghaft anstieg, ein Maximum durchlief, um bei höheren Gleichgewichtskonzentrationen wieder steil abzufallen. Dieses steile Abfallen des Kurvenverlaufes mündete in ein Minimum, daß bei genügend hohen Gleichgewichtskonzentrationen in einen zweiten Anstieg überging (siehe Abb. 62)

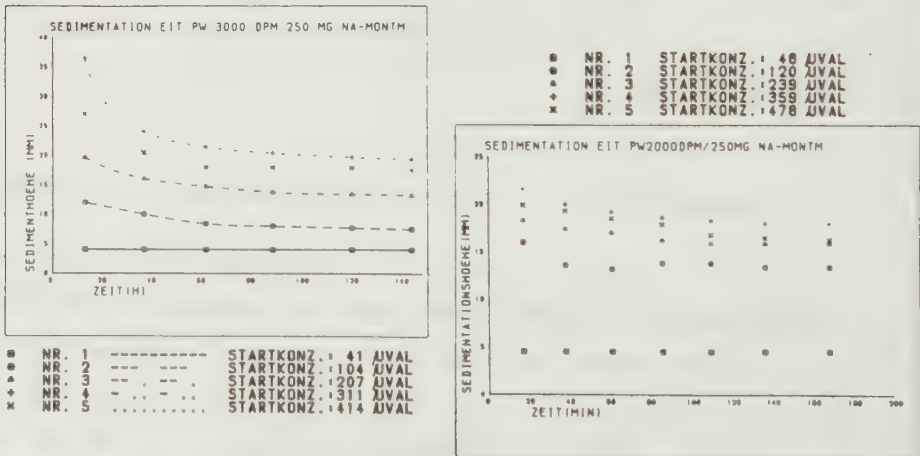


Abb. 61: Sedimentationsdiagramme zur Gleichgewichtseinstellung der Sedimenthöhe a) PW 2000 bpc/ 50 mg Na-Montmorillonit, b) PW 3000 bpm/250 mg Na-Montmorillonit.

Neben diesem gleichförmigen Verhalten der Kurven ergaben sich einige Unterschiede in der Auswirkung der verschiedenen Molmassen auf den Kurvenverlauf: so verschob sich der Wert, bei dem ein erstes sprunghafte Ansteigen des Sedimentvolumens beobachtet wurde, bei höheren Molmassen des Polymeren zu kleineren adsorbierten Mengen (Abb. 62 und Tabellen A12 bis A32). Unterschiedlichen Einfluß hatte die Molmasse auf die maximal erreichbare Höhe des Sedimentvolumens: vergleicht man die Isothermen mit PW 2000 und 3000 bpm, stellt man in beiden Fällen ein beinahe gleichhohes Maximum fest (Tab. A22 und A31). Abb. 62 zeigt dagegen ein höheres Maximum für die kleinere Tonmenge. Unter diesem Gesichtspunkt läßt sich also kein einheitliches Verhalten feststellen.

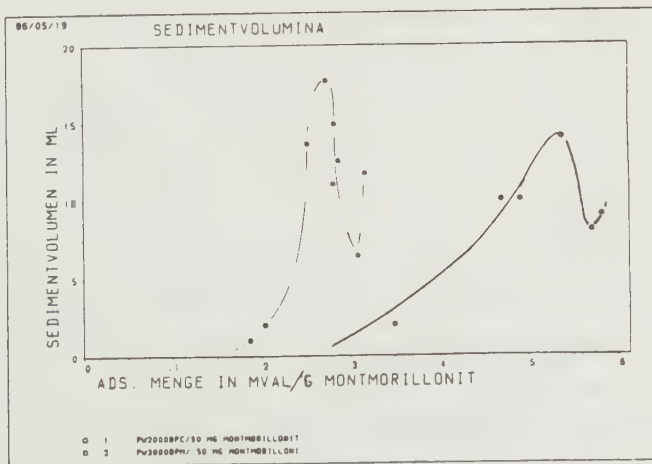


Abb. 62: Gang der Sedimentvolumina gegen die adsorbierte Menge für verschiedene Molmassen

Da Druckfiltrationszeiten und Sedimentvolumina ähnliche Kurvenverläufe zeigen, werden vor einer weiteren Diskussion der Sedimentvolumina die Ergebnisse der Druckfiltrationszeiten be-

sprochen, um dann an späterer Stelle eine gemeinsame Diskussion durchzuführen.

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Druckfiltrationszeiten

In Abhängigkeit von der adsorbierten Menge zeigten die Druckfiltrationszeiten, wie bereits erwähnt, einen Gang, der dem Gang der Gleichgewichtssedimentvolumina gleicht (Werte siehe Tabellen zu den Eintauchisothermen): diese Übereinstimmung ging sogar soweit, daß die Maxima der Sedimentvolumina und die Maxima der Druckfiltrationszeiten einer Isotherme bei gleichen adsorbierten Mengen lagen (siehe Abb. 62 und 63, Kurven für PW 2000 bpm und PW 3000 bpm).

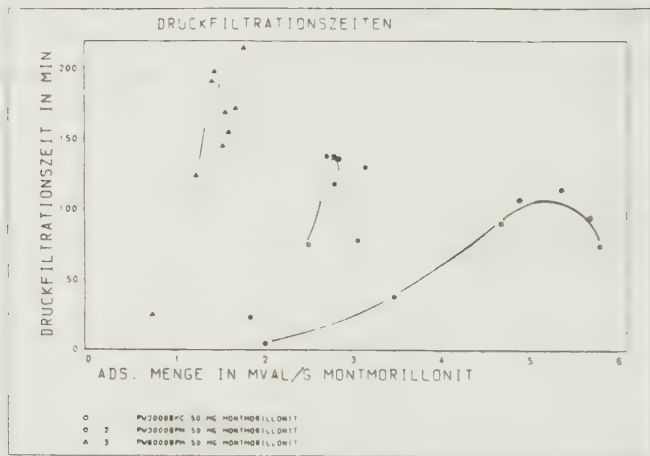


Abb. 63: Druckfiltrationszeiten gegen Gleichgewichtskonzentration bei verschiedene Molmassen

Neben dem charakteristischen Kurvenverlauf lassen sich noch einige weitere Merkmale hervorheben:

a) die Druckfiltrationszeiten der Kationenaustauschprodukte der polymeren bis-Kationen mit Na-Montmorillonit lagen in der Regel

über den Zeiten einer reinen, gleichkonzentrierten Na-Montmorillonit-Dispersion, in diesem Fall 36 min für 50 ml einer ca. 1% Dispersion bei 6 bar aufgepreßten Druck.

b) die Maxima der Druckfiltrationszeiten stiegen mit zunehmender Molmasse deutlich an. Mit dieser Tendenz wichen die Kurvenverläufe der Druckfiltrationszeiten und der Sedimentvolumina voneinander ab.

Mögliche Gründe für die genannten Unterschiede und Gemeinsamkeiten beider Beobachtungsgrößen sollen nun im nächsten Abschnitt besprochen werden.

6.6. Deutung der Werte der Druckfiltrationszeiten und Sedimentvolumina in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration

Während die Sedimentvolumina auf eine Flockung des Tons hinweisen, zeigen die Druckfiltrationszeiten einen erhöhten Filtrationswiderstand, weisen somit eher auf eine Dispersionsstabilisierung hin. Diese zwei Tatsachen scheinen sich zunächst zu widersprechen. Verantwortlich für die längeren Filtrationszeiten kann aber auch ein rein viskositätserhöhender Effekt des Polymers, oder die erschwerte Abstreifung locker am Polymer gebundenen Wassers sein. Eine Forderung, die Erhöhung der Druckfiltrationszeit oder auch des Sedimentvolumens mit der Ausbildung adsorbierter loop-Strukturen zu erklären ist also nicht zwingend.

Zudem deuten die nahezu identischen, maximalen Sedimentvolumina für PW 2000 bpm und PW 3000 bpm + (250 mg) Na-Montmorillonit (siehe Tab. A21 und A31) darauf hin, daß kein direkter Einfluß

der Polymermolmasse auf diese experimentellen Größen vorliegt. Im Gegensatz zu diesen widersprüchlichen Beobachtungen läßt sich der Kurvenverlauf in Abhängigkeit von der adsorbierten Menge Polymer eventuell einfacher deuten: die Änderung der Sedimentvolumina und der Druckfiltrationszeiten könnte nämlich am ehesten mit der Existenz diffuser Ionendoppelschichten erklärt werden. Mit dieser Forderung vereinbar wäre das Modell des eher equimolaren Kationenaustausches gemäß der Abb. 35, verknüpft mit dem Modell der Abb. 60 (Flockung des Tons durch gespreitetes Polymer und teilweise equimolarer Kationenaustausch an den äußeren Kristalloberflächen und -rändern). Die nichtgebundenen Pyridiniumkationen müßten gemäß dieser Vorstellung eine positiv geladene Grenzfläche ausbilden - mit entsprechenden Anionen als Gegenionen in der umgebenden diffusen Ionenwolke. Diese diffuse Ionenwolke müßte dann in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration in der Gleichgewichtslösung verschieden stark komprimiert werden. Das Maximum des Sedimentvolumens könnte dann einem Minimum an Elektrolyt in der Gleichgewichtslösung und einer maximalen tail-Adsorption entsprechen. Diese Vorstellung wird dadurch bestätigt, daß der Bereich des maximalen Sedimentvolumens mit dem Erreichen des "Pseudoplateauwertes" der Isothermen ungefähr zusammenfällt. Da an dieser Stelle der Isotherme die Elektrolytkonzentration stärker ansteigt, läßt sich die Abnahme des Sedimentvolumens, bzw. der Druckfiltrationszeit mit einem Zurückdrängen der diffusen Anionenwolke erklären. Da aber die Elektrolyt- bzw. Polymerkonzentration auch die Konformation des adsorbierten und freien Polymeren beeinflußt und die Komplexbildung der Na^+ -Ionen durch die Ether-

sauerstoffe der Polyethylenglykole eine Rolle spielt, dürften die tatsächlichen Verhältnisse bei weiterer Zunahme der Elektrolytkonzentration durch zusätzliche Einflüsse überlagert werden. Für eine weitergehende Interpretation des anschließenden Kurvenverlaufs sind die Verhältnisse daher zu unübersichtlich.

7. Fazit

Die Diskussionen der vorangegangenen Abschnitte zeigen, daß eine einfache Deutung der experimentellen Werte nicht immer möglich ist. Die dargestellten Modellvorstellungen müßten daher durch weitere Experimente konkretisiert werden. Diese Aufgaben konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Weitergehende Untersuchungen könnten sich u.a. mit der Anionenadsorption, der Komplexierung der Na^+ -Ionen und der Bestimmung der höheren Schichtabstände größerer Molmassen beschäftigen.

H. Anhang

Im Anhang befinden sich die vollständigen Sammlungen der NMR-Spektren, der Zählrohrdiagramme, der C-, H-, N- und S-Analysen und der UV-Spektren. Ergänzend sind die Synthesen und Kationenaustauschuntersuchungen mit α -, ω -bis-pyridinium-oligomethylen-Verbindungen und das verwendete Rechenprogramm zur Ermittlung der Molmassenverteilung aufgeführt. Die genannten Unterlagen liegen zur Einsicht im Sekretariat von Prof. A. Weiß, im Insti-

tut für Anorganische Chemie der Universität München auf.

I. Literaturverzeichnis

- (1) Wo. Ostwald, "Die Welt der vernachlässigten Dimensionen", 12. Auflage, Dresden und Leipzig, 1944;
- (2) A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, 5. Auflage, Leipzig (1960);
- (3) J. Stauff, Kolloidchemie, Springer-Verlag, Berlin, 1960;
- (4) D.H. Napper, Sci. Progr. Oxf. 1967, 55, 91-109;
- (5) F. Th. Hesslink, A. Vrij, J. Th. G. Overbeek, J.Phys.Chem., 75, 14, (1971), 2094 ff.;
- (6) E. J. Clayfield, E. C. Lumb, J. Colloid. Interface Sci., 22, 296, (1966); ibidem, 22, 285, (1966);
- (7) A. Silberberg, J.Phys. Chem., 66, (1962), 1872-1884;
- (8) C.A.J. Hoeve, J. Chem. Phys., 44, (1966), 1505,
- (9) P.R. Sperry, J. Colloid Interf. Sci., 87, (1982), 375 ff.;
- (10) M. J. Rosen, Surfactant and Interfacial Phenomena, S.265, John Wiley & Sons, 1978;
- (11) T. Sato, R. Ruch, Steric Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Vol. 9, Marcel Dekker 1980, S. 123-131;
- (12) T. Sato, R. Ruch, J. Appl. Polym. Sci., 15, 1053, (1971);
- (13) T. Sato, R. Ruch, Steric Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Vol. 9, Marcel Dekker 1980, S. 1-3;
- (14) E. Killmann, Angew. Chemie, 886, (1974), 451;
- (15) GDCh-Kurs "Kolloidchemie", gehalten von Prof .A .

weiß in den Jahren 1983-1985;

- (16) A. Takahashi, M. Kawaguchi, Adv. Polym. Sci., 46, S. 3-65, Springer-Verlag, 1982;
- (17) B. Vincent, S. G. Wittington, Polymers at Interfaces and in Disperse Systems in "Surface and Colloid Science", Vol. 12, Plenum Press, 1982, Hrsg. E. Matijević;
- (18) T. Sato, R. Ruch, Steric Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Vol. 9, Marcel Dekker 1980, S. 31-36;
- (19) K. Unger, Angew. Chem., 84, (1972), 331-334;
- (20) P. J. Dodson, P. Somasundaran, J. Colloid. Interf. Sci., 97, (1984), 481 ff.;
- (21) M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, J. M. H. M. Scheutjens, J. Colloid Interf. Sci., 97, (1984), 515 ff.; ibidem, 97, (1984), S. 526-535;
- (22) R. Simha, H. L. Frisch, F. R. Eirich, J. Phys. Chem., 57, (1953), 584 ff.;
- (23) H. L. Frisch, J. Phys. Chem., 59, (1955), 633;
- (24) R. Simha, H. L. Frisch, J. Phys. Chem., 58, (1954), 507;
- (25) J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, J. Phys. Chem., 83, (1979), 1619-1635; ibidem, 84, (1980), S. 178-190;
- (26) J.P. Flory, Principles in Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953;
- (27) H.G. Elias, Makromoleküle, Hüttig & Wepf, 1975;
- (28) P. Bagchi, J. Colloid & Interface Sci., 41, (1972), 380;
- (29) G. Lagaly, Stabilität kolloider Dispersionen, Skriptum zum GDCh-Kurs Kolloidchemie, 1. Auflage, 1984;
- (30) F. Th. Hesselink, A. Vrij, J. Th. G. Overbeek,

- J. Phys. Chem., 75, (1971), 2094;
- (31) J. B. Smitham, R. Evans, D. H. Napper, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I, 71, 285-297, (1975);
- (32) F. Th. Hesselink, A. Vrij, J. Th. G. Overbeek, J. Phys. Chem., 75, (1971), 2094;
- (33) E. J. Clayfield, E. C. Lumb, Macromolecules, 1, (1968), 133;
- (34) E. J. Clayfield, E. C. Lumb, P. H. Mackey, J. Colloid. Interf. Sci., 37, (1971), 382;
- (35) R. H. Ottewill, T. Walker, Kolloid Z. Z. Polymere, 227, (1968), S. 108-116;
- (36) E. W. Fischer, Kolloid Z. Z. Polymere, 160, (1958) S. 120 ff.;
- (37) D. M. C. Mc Ewan; in G. Brown: "The x-Ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals" Mineral Soc., London 1961;
- (38) A. Weiß, Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, 3. Aufl., Bd. 17, S. 583-597, Urban und Schwarzenberg, 1966;
- (39) A. Weiß, persönliche Mitteilungen;
- (40) A. Weiß, Z. anorg. allg. Chem., 297, 257, (1958),
- (41) U. Hoffmann, K. Endell, D. Wilm, Z. Krist., 86, 340-348, (1933);
- (42) R. E. Grim, Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, 1968, S. 84;
- (43) U. Hofmann, R. Klemen, Z. anorg. allg. Chem., 262, 1950, 95;
- (44) N. G. Gaylord, Polyethers - Polymers from 1,2-Epoxides,

- High Polymers 13, Interscience Publishers, 1963;
- (45) Hoechst Dokumentationen, Eigenschaften und Anwendungsgebiete der Polyethylenglykole, Ausgabe 1976;
- (46) Polydiole, Polywachse, Hüls, 6. Auflage, Dez 81;
- (47) J. P. Flory, J. A. C. S., 62, (1940), 1561;
- (48) D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, Praktikum der makromolekularen Chemie, 3. Auflage, Verl. Hüthig, 1979;
- (49) R. K. Crossland, W. E. Wells, V. J. Shriner, J.A.C.S., 93, (1971), 4217;
- (50) J. Burdon, V. C. R. McLoughlin, Tetraedron, 21, 1, (1965);
- (51) R. L. Hansen, J. O. C., 30, (1965), 4322;
- (52) A. Streitwiese Jr., C. L. Wilkins, E. Kiehlmann, J. A. C. S., 90, (1971), 4217;
- (53) Merck-Broschüre, Trocknen von Lösungsmitteln, Ausgabe 1984;
- (54) unveröffentlichtes Praktikumsmanuskript, Hünig, Märkl und Sauer;
- (55) F. L. Fieser & M. Fieser, Reagents in Organic Chemistry, Vol. 1, John Wiley and Sons, 1967;
- (56) Organikum, 15. überarb. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1977, S. 260;
- (57) R. Neu, Fette, Seifen, Anstrichmittel, 10, (1957), 823;
- (58) K. Bürger, Z. Anal. Chem., 196, (1963), 251 und ibidem 224, (1967), 421;
- (59) C. K. Cross, A. C. Mackay, J.A.O.C.S., "50", 250 ff., 1973;

- (60) H. Tadokoro, H.H. Chatani, T. Yoshihara, S. Tahara, S. Mu-rahashi, Makromolekulare Chemie, 73, (1964), 109;
- (61) Y. Matsui, T. Kubota, H. Tadokoro, T. Yoshihara, J. Polym. Sci., 3, (1965), 2275;
- (62) Miyazawa, T.K. Fukushima, Y. Ideguchi, J. chem. Phys., 37, (1962), 2764;
- (63) J. M. Parker, P. V. Wright, C. C. Lee, Polymer, 22, (1981), 1305;
- (64) R. Ludwig, Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Vieweg, Braunschweig 1969;
- (65) E. Rinecker, Dissertation, Universität München 1982;
- (66) G. Dischinger, Dissertation, Universität München 1984;
- (67) Drilling Fluid Engineering Manuals, Magcobar Operations Oilfield Products Division, Dresser Industries, Inc. Houston Texas, Revise Jan. 1972;
- (68) A. Weiß, Kolloid Z., 158, (1958), 22;
- (69) A. Weiß, Zt. anorg. allg. Chem., 229, (1959), S.110-120;
- (70) F. Vögtle et.al., Chemie in unserer Zeit, 20, (1986), S. 12-14;
- (71) M. Rösch, Tenside, 8, (1971), 302-313; ibidem, 9, (1972), 23-28;
- (72) W. Luck, Vortrag auf der Jahrestagung des technischen Ausschusses des Verbands TEGEWA e. V. (1958);
- (73) T. M. Doscher, C. E. Myers und D. C. Atkins, J. Colloid Sci., 6, (1951), 223;

- (74) G. Lagaly, persönliche Mitteilungen;
- (75) Dissertation S. Fitz, Universität München, 1977;

L E B E N S L A U F

Name:	Hans, <u>Ulrich</u> , Paul Scholz
20.02.1956	geboren in Simbach am Inn
1961 - 1965	Besuch der Volksschule in Simbach
1966 - 1975	Besuch des Tassilo-Gymnasiums in Simbach
1975	Beginn des Chemie-Studiums an der Ludwig - Maximilians - Universität München
1978	Diplom - Vorprüfung
1980	Diplom - Hauptprüfung
1980 - 1981	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität München, unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß.
1981 - 1985	Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß.
1981 - 1985	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

